JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

O. WALLACH, R. WILLSTÄTTER,
H. WIELAND UND A. WINDAUS

BAND 474.

MIT 29 FIGUREN IM TEXT.

1929

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H., BERLIN
Printed in Germany

Digitized by Google

Alle Rechte, insbesondere das
der Übersetzung, vorbehalten.

Copyright by Verlag Chemie,
G. m. b. H., Berlin 1929.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Digitized by Google

Inhalt des 474. Bandes.

Seite

Alfred Bertho, Zur Kenntnis des Essigferments. Mit 12 Figuren im Text 1

Hans Fischer und Rudolf Bäumler, Über Phäo- und Phyllerythro-porphyrine. Mit 12 Figuren im Text 65

Walter Hückel, Rolf Danneel, Albert Schwartz und Achim Gercke, Zur Stereochemie bicyclischer Ringsysteme. V. $\Delta_{9,10}$-Oktalin. Mit 2 Figuren im Text 121

H. Staudinger, R. Signer, H. Johner, M. Lüthy, W. Kern, D. Russidis und O. Schweitzer. Über hochpolymere Verbindungen. 18. Mitteilung. Über die Konstitution der Polyoxymethylene. Mit 2 Figuren im Text 145

E. Konrad, O. Bächle und R. Signer, Über polymere Kieselsäureester. 19. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen 276

J. R. Katz und P. J. P. Samwel, Zur Untersuchung von Form und Größe der Moleküle bei hochmolekularen Substanzen durch Ausbreiten zu monomolekular dicken Schichten auf einer Wasseroberfläche. II. Vergleich von Polysacchariden mit „abgebauten" Polysacchariden. Mit 1 Figur im Text . 296

Digitized by Google

Alphabetisches Autorenregister.

Bächle, O., siehe E. Konrad.
Bäumler, R., siehe H. Fischer.
Bertho, A. 1.
Danneel, R., siehe W. Hückel.
Fischer, H., und R. Bäumler 65.
Gercke, A., siehe W. Hückel.
Hückel, W., B. Danneel, A. Schwartz und A. Gercke 121.
Johner, H., siehe H. Staudinger.
Katz, J. R., und P. J. P. Samwel 296.
Kern, W., siehe H. Staudinger.
Konrad, E., O. Bächle und R. Signer 276.
Lüthy, M., siehe H. Staudinger.
Russidis, D., siehe H. Staudinger.
Samwel, J. P. R., siehe J. R. Katz.
Schwartz, A., siehe W. Hückel.
Schweitzer, O., siehe H. Staudinger.
Signer, R., siehe E. Konrad.
Signer, R., siehe H. Staudinger.
Staudinger, H., R. Signer, H. Johner, M. Lüthy, W. Kern, D. Russidis und O. Schweitzer 145.

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE

474. Band

Zur Kenntnis des Essigferments;

von *Alfred Bertho.*

Mit 12 Figuren im Text.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Bayr. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingelaufen am 2. Juni 1929.)

Inhaltsübersicht.

Seite

Das Bakterienmaterial 3

I. Die Spezifität der Essigbakterien-Dehydrase 3
Die Permeabilitätsverhältnisse der Bakterienzelle 5
Farbstoffe als Acceptoren. Methylenblaumethode 7
Die Adsorption der Farbstoffe an der Bakterienoberfläche 11
Die Bedeutung der Farbstoffadsorption für die Acceptormethodik 13
Peroxyde als Acceptoren 15
Die Donatoren 18
Vergleich der Acceptorwirkung von Sauerstoff, Chinon und Methylenblau gegenüber verschiedenen Donatoren . . . 21

II. Die Abhängigkeit der Dehydrierungsgeschwindigkeit von Donator- und Acceptorkonzentration 27
Versuche mit Acetonbakterien 31
Das System Alkohol–Dehydrase–Chinon 33
Das System Aldehyd–Dehydrase–Chinon 37
Das System Isopropylalkohol–Dehydrase–Chinon im Vergleich zum System Aldehyd–Dehydrase–Chinon 42
Das System Isopropylalkohol–Dehydrase–Chinon im Vergleich zum System Isopropylalkohol–Dehydrase–Sauerstoff . . 44
Das System Isopropylalkohol–Dehydrase–Sauerstoff im Vergleich zum System Isopropylalkohol–Dehydrase–Chinon unter Berücksichtigung der Alterung des Bakterienmaterials 47

III. Über die enzymatischen Vorgänge bei der Essiggärung . . . 54
Die Größe der Mutasewirkung 54
Die Abhängigkeit der Enzymreaktionen von der Temperatur 58
Die Vorgänge bei der Essiggärung unter natürlichen Bedingungen 61
Versuche über die Weiteroxydation der Essigsäure 63

Digitized by Google

In einer kürzlich erschienenen Arbeit von H. Wieland und A. Bertho[1]) ist an dem biologischen Material, an dem die Gültigkeit der Wielandschen Vorstellungen zuerst erwiesen wurde, dem Essigbakterium[2]), das Wesen der Essiggärung vom Standpunkt der Wielandschen Theorie aus eingehend geprüft worden. Es zeigte sich, daß der biochemische Vorgang der Essiggärung sich in allen seinen Teilen zwanglos vom Standpunkt der Dehydrierungstheorie aus verstehen läßt.

In jener Arbeit konnte bei zwei Bakterienrassen (B. orléanense und B. pasteurianum) in einwandfreier Weise nachgewiesen werden, daß in der Hauptsache die beiden durch Sauerstoff bewirkten Dehydrierungsvorgänge Alkohol —➤ Aldehyd und Aldehyd —➤ Essigsäure das Wesen der Essiggärung ausmachen, im Gegensatz zur Auffassung C. Neubergs[3]), der die tatsächlich vorhandene geringfügige Aldehyd-Dismutierung zufolge eines seiner Ansicht nach allgemeinen biologischen Prinzips als die für die Essigbildung letzten Endes ausschlaggebende Reaktion betrachtet wissen wollte.

Bei der erwähnten Arbeit war den Vorgängen am Enzym Dehydrase selbst nicht in erster Linie Beachtung geschenkt worden, vielmehr war mit ihr beabsichtigt, einmal an einem verhältnismäßig einfachen biologischen Vorgang die Grundannahmen der biochemischen Dehydrierung im Experiment zu erhärten und zu den wichtigsten Einwänden prinzipiell Stellung zu nehmen.

Die hier mitzuteilende Untersuchung hat es sich vor allem zur Aufgabe gemacht, über das wasserstoffaktivierende Enzymsystem selbst Erkenntnisse zu sammeln, sei es sofern es dessen Spezifität betrifft durch Verwendung verschiedener Donatoren und Acceptoren, oder sei es sofern sie Vorstellungen vermitteln soll über den Vorgang am Enzym selbst, durch reaktionskinetische Messungen bei variierten Donator- und Acceptorkonzentrationen. Hierbei war es vor allem nötig, Fragen der Permeabilität der Bakterienzellmembran zu berücksichtigen, und im Zusammenhang damit ergab sich eine

[1]) A. **467**, 95—157 (1928). [2]) B. **46**, 3335 (1913).
[3]) Bio. Z. **166**, 454 (1925); Naturw. **13**, 993 (1925); **14**, 758 (1926).

Digitized by Google

kritische Betrachtung der vielbenutzten Methylenblaumethode. Eine Variante dieser Methode wird beschrieben.

Da die Untersuchungen auf zwei weitere Essigbakterienrassen ausgedehnt werden konnten, wurde auch in diesen Fällen die dismutierende Kraft der Bakterien festgestellt und in Beziehung zur Essigsäurebilanz gebracht. Einige weitere Fragen, die sich ebenfalls mit dem Mechanismus der Essiggärung befassen, haben ebenfalls Berücksichtigung gefunden.

Das Bakterienmaterial.

Außer den früher benutzten Stämmen von B. orléanense und B. pasteurianum gelangten zwei Stämme von B. aceti und B. ascendens aus dem Institut für Gärungsgewerbe in Berlin zur Weiterzucht. Hinsichtlich der Kulturbedingungen sei auf die Angaben in der früheren Arbeit verwiesen.[1]) Die Kulturen waren meistens 6—8 Tage alt, manchmal auch älter, häufig jedoch in kleinerem Maßstab als früher angelegt und ab und zu mit einem Zusatz von wenigen Prozenten Alkohol versehen worden. Auf die mikroskopische Prüfung wurde auch hier großer Wert gelegt. Auf Versuche mit B. xylinum, das ebenfalls in Reinkultur vorhanden war, mußte verzichtet werden, da sich eine Dosierung bei geringen Mengen wegen der lederartigen, zähen Beschaffenheit der Bakterienhäute als unmöglich erwies.

Die einzelnen Bakterienkulturen sind in den Versuchsansätzen mit römischen Ziffern bezeichnet, die mit Indices in Form von Abkürzungen des Bakteriennamens: orl = orléanense, past = pasteurianum, ac = aceti, asc = ascendens, versehen sind. Einige Versuche sind mit Bakterienmaterial ausgeführt worden, das bereits in der früheren Arbeit verwendet worden war. In diesen Fällen ist die alte Bezeichnung durch Buchstaben beibehalten worden.

I. Die Spezifität der Essigbakterien-Dehydrase.

Die quantitative Messung der Oxydations-Reduktions-Potentiale reversibler Systeme (Chinon $\rightleftarrows$ Hydrochinon, MB $\rightleftarrows$ LMB), wie sie namentlich von Biilman sowie M. Clark und ihren Schülern ausgeführt worden ist, bildet die wichtige thermodynamische Grundlage für die Betrachtung der biologischen Dehydrierungsvorgänge. Darüber, ob ein dehydrierendes Ferment für einen seiner Wirksamkeit gemäßen Wasserstoffabgeber (Donator) einen an sich thermodynamisch möglichen Acceptor benutzen kann, d. h. über die kinetische Seite der Frage, sagt die Kenntnis des Potentials nichts aus.

[1]) A. a. O. S. 96.

Digitized by Google

Bereits in seiner ersten Arbeit über Dehydrierungen durch biologisches Material schreibt Wieland[1]):

„Man kann sich leicht vorstellen, daß der Verlauf eines Dehydrierungsvorgangs in der Richtung des Hydroprodukts von der Art der anwesenden Acceptoren abhängig sein wird, derart, daß die dehydrierenden Fermente, die sicherlich mit der mannigfachsten Spezifität gegenüber dem zu dehydrierenden wie dem zu hydrierenden Agens ausgestattet sein werden .... den geeignetsten Wasserstoffacceptor finden werden"; und weiterhin an anderer Stelle[2]): „Denn allen Erfahrungen nach bezieht sich die spezifische Abstimmung dieser Fermente nicht nur auf das Substrat, dessen Wasserstoff aktiviert wird, sondern auch auf den Acceptor".

Damit ist nicht nur auf die spezifische Einstellung der Dehydrase auf das Substrat, die an und für sich erwartet werden muß, sondern auch auf feinere Zusammenhänge zwischen Dehydrase und Acceptor prinzipiell hingewiesen. Eine systematische Untersuchung eben jener Zusammenhänge stand bisher noch aus. Daß sie tatsächlich bestehen, wurde von einer Reihe von Einzelbefunden hergeleitet. Ebenso war es bisher nicht möglich, ein klares Bild zu gewinnen, in welcher Weise die Aktivierung des Substratwasserstoffs zustandekommt. Einer Behandlungsweise unter Zugrundelegung der Prinzipien der Enzymkinetik schien dieser Gegenstand nach den bisherigen Untersuchungen verschlossen. Diese wesentlichen Lücken versuchen die nachfolgenden Untersuchungen auszufüllen. Es hat sich gezeigt, daß alle bereits bekannten oder neu beobachteten Erscheinungen, wie sie sich insbesondere auch beim Studium der Reaktionskinetik der Enzymwirkung offenbaren, aufs beste mit der Annahme einer fermentspezifischen Affinität der Dehydrase sowohl zum Donator als auch zum Acceptor im Einklang stehen. Man hat sich danach vorzustellen, daß die Dehydrase nicht nur mit dem Donator, sondern auch mit dem Acceptor in Reaktion tritt und die Beziehungen zwischen Enzym, Donator und Acceptor im Sinne der von L. Michaelis und M. L. Menten[3]) sowie R. Kuhn[4]) gemachten grundlegenden Annahmen über Enzymspezifität und Enzymwirkung geregelt werden.

[1]) B. **45**, 3341 (1913). [2]) Erg. d. Physiol. 1922, S. 505.
[3]) Bio. Z. **49**, 333 (1913).
[4]) H. **125**, I, 28 (1922/23); Naturw. **11**, 732 (1923).

Digitized by Google

Die Permeabilitätsverhältnisse der Bakterienzelle.

Zunächst ist eine Frage von grundsätzlicher Bedeutung zu erörtern. Die Unmöglichkeit, das wirksame Ferment der Essiggärung von der Zelle zu trennen, zwingt dazu, intakte Bakterienzellen zu benützen. Versuche mit Buchnerschen Acetonpräparaten (abgetötete Bakterien) ergeben hinsichtlich der Acceptorwirkung zwar deutliche aber derart geringfügige Umsätze, daß nur die Verwendung lebender Bakterien die Durchführung der Versuche ermöglichte. Es zeigt sich hier, daß die Acetonbehandlung wie auch bei einer Reihe von anderen Fällen das an und für sich hochempfindliche Enzym stark schädigt. Somit erhebt sich die Frage, ob vor allem die mit diesem lebenden hochaktiven Material gewonnenen kinetischen Ergebnisse, die den Acceptorverbrauch wiedergeben (Affinitätsmessungen), ohne weiteres zu einwandfreien Rückschlüssen auf die Vorgänge am Enzym selbst zu verwerten sind, mit anderen Worten ob man berechtigt ist, mit lebenden Zellen im makro-heterogenem System zu verfahren, als hätte man von den Zellen abgetrenntes Enzymmaterial vor sich. Diese Frage kann, wie gezeigt werden wird, mit gewissen Einschränkungen bejaht werden.

In der bereits zitierten Arbeit wurde festgestellt (S. 123), daß die Geschwindigkeit der Essiggärung mit Methylenblau als Acceptor sehr viel kleiner, von anderer Größenordnung ist als die gleiche Reaktion mit Sauerstoff und Chinon. Es ergab sich für MB, O_2, Chinon ein Umsatzverhältnis im allerbesten Fall wie 1 : 12 : 30. Die Annahme, daß dieses inferiore Verhalten des MB in seiner starken Absorbierbarkeit an der Zelloberfläche und vor allem in seiner geringen Diffusionsgeschwindigkeit im Zellinnern begründet sei, hat inzwischen weitere Stützen gefunden. Es ist bekannt, daß basische Farbstoffe im Gegensatz zu saueren im allgemeinen nicht leicht in das Zellinnere eindringen und daß z. B. MB nicht in die Zellen der Algen Nitella und Valonia[1]) hineindiffundieren kann. *Bei der Essiggärung mit MB ist also zweifellos die Diffusionsgeschwindigkeit des MB geschwindigkeitsbestimmend*

[1]) C. 1929, 249.

Digitized by Google

für den Dehydrierungsvorgang. Ähnliches gilt für das Thionin, Lauths Violett. Damit, daß bei der Dehydrierung des Alkohols und Aldehyds durch Sauerstoff in Gegenwart von Essigbakterien die Diffusionsverhältnisse der beteiligten Stoffe in der Zelle keine Rolle spielen, deckt sich die Feststellung, daß der Temperaturkoeffizient der Reaktion, der rund 2 beträgt (S. 59), normal ist. Für Chinon müssen ähnliche Voraussetzungen gelten, denn sonst wäre es nur schwer zu verstehen, daß seine Acceptorwirkung gegenüber Alkohol mehr als zweimal größer ist als diejenige von O_2. Man wird auch dieser Substanz die Fähigkeit zuschreiben müssen, ungestört bis zu den enzymhaltigen Orten der Zelle eindringen zu können, um dort eine entsprechende kräftige dehydrierende Tätigkeit zu entfalten.[1]) *In diesen beiden Fällen spielt die Diffusionsgeschwindigkeit keine entscheidende Rolle mehr, der chemische Vorgang am Enzym bestimmt die Dehydrierungsgeschwindigkeit.* Wenn man außerdem das Verhalten eines besser bekannten Bakterienenzyms, der losgelösten und zellverbundenen Bakterienkatalase[2]), für unsere Betrachtungen heranzieht, wird man nun die grundsätzliche Voraussetzung zu den vorliegenden Untersuchungen, die sich mit der Enzymkinetik befassen (S. 21—27), billigen: *Im Plasma des lebenden Bakteriums verankertes Enzymmaterial wird sich weitgehend ähnlich wenn nicht gleich wie das freie Enzym verhalten*, vorausgesetzt, daß entsprechend den obigen Angaben eine Auswahl insbesondere hinsichtlich des Acceptors getroffen wird. Tatsächlich bereitet die Deutung der nachfolgend beschriebenen Versuche dieser Auffassung keinerlei Schwierigkeit.[3])

[1]) Chinon ist, wie mir stalagmometrische Messungen zeigten, sehr wenig oberflächenaktiv. Seine Adsorption im Sinne der „permutoiden Reaktion" (vgl. K. H. Meyer, Bio. Z. **208**, 16 (1929) wird so verständlich.

[2]) Bio. Z. **161**, 9 (1925).

[3]) Als weitere Stütze wären die Verhältnisse beim Invertin der Hefe anzuführen. Nach R. Willstätter, J. Graser, R. Kuhn, Z. physikal. Ch. **123**, 1 (1922), spalten Invertin-Tonerde-Adsorbate unter Umständen Rohrzucker genau so schnell wie freies Invertin, das wiederum in selbem Maße wirksam ist wie in der lebenden Hefezelle.

Digitized by Google

Farbstoffe als Acceptoren. Methylenblau-Methode.

Die von T. Thunberg[1]) und seiner Schule ausgearbeitete Methylenblaumethode hat sich zur Ermittlung von Oxydationsintensitäten an biologischem Material bestens bewährt. Aus den ermittelten Entfärbungszeiten lassen sich wertvolle Schlüsse hinsichtlich des Oxydationsvermögens des betreffenden Systems ziehen, weil sich die Oxydationsprozesse in den Geweben in der MB-Reduktion weitgehend widerspiegeln. Die MB-Reduktion liefert nur ein relatives Maß für das Oxydationsvermögen der Zelle. MB und Sauerstoff werden in gleicher Konzentration demselben System dargereicht in weitaus den meisten Fällen keinen äquivalenten Umsatz bewirken. Reaktionskinetische Feststellungen erlaubt die MB-Methode nicht, da bei ihr ja nur die Dauer des Farbstoffreduktionsvorgangs bestimmt wird. Colorimetrische Messungen wären wegen der großen Farbintensität des MB unmöglich.

Es ist bisher noch nicht gelungen, in einwandfreier Weise die Abhängigkeit der Entfärbungszeit bei wechselnder Farbstoffkonzentration und konstanter Enzymmenge einerseits und konstanter Farbstoffkonzentration und wechselnder Enzymmenge andererseits, sowie deren Abhängigkeit von der Donatorkonzentration von einheitlichen Gesichtspunkten aus zu erklären, zumal nicht vom Standpunkt der Kinetik der Enzymwirkung. Die später mitzuteilenden Affinitätsmessungen an der Essigbakteriendehydrase mit Chinon als Acceptor und die von anderer Seite unter wechselnden Bedingungen mit verschiedenem Enzymmaterial bestimmten MB-Entfärbungszeiten lassen die Möglichkeit zu, daß das Methylenblau sich in reaktionskinetischer Hinsicht ganz ähnlich wie das Chinon verhält. Darin ist bis zu einem gewissen Grad eine Bestätigung der in Abschnitt II mitgeteilten Befunde zu erblicken.

Die von Thunberg angegebene Methodik verwendet etwa 10 ccm fassende Glasröhrchen mit Schliffstopfen und einem seitlichen Ansatzrohr, das durch Drehung des Schliffstöpsels abgeschlossen werden kann. Nach dem Einfüllen des Ansatzes wird die Luft mittels der Wasserstrahlpumpe entfernt. Hierbei soll der auf Handwärme erhitzte Röhreninhalt für kurze Zeit ins Sieden kommen.

[1]) Skand. Arch. f. Physiol. **35**, 163 (1917); **40**, 1 (1920); Gunnar Ahlgren, Habilitationsschrift, Lund, 1925.

Digitized by Google

In den erwähnten und den vorliegenden Untersuchungen war diese Art der Ausführung nicht geeignet. Die Verwendung genauer Konzentrationen *leicht flüchtiger Substanzen*: Acetaldehyd, Blausäure usw. schließt von vornherein die Benutzung des Vakuums zur Luftentfernung aus, zudem war es erwünscht, Ansätze von etwa 10—15 ccm zu verwenden, um die *Kinetik* der MB-Entfärbung durch Titration der Inhalte von Einzelröhren zu bestimmen, was bei allzu kleinen Mengen mit Schwierigkeiten verknüpft gewesen wäre. Überdies erwies es sich als angebracht, die Rohre wegen ihres inhomogenen Inhaltes im Thermostaten dauernd zu bewegen, was die Thunbergsche Methode ebenfalls nicht vorsieht. Bei sehr kurzen Entfärbungszeiten müssen die Manipulationen vor dem Einsetzen in den Thermostaten, Evakuieren, eventuell Abschleudern in Verbindung mit der langsamen Temperatursteigerung nach dem Einsetzen Fehler bedingen. Doch ist das in unserem Fall nicht ausschlaggebend gewesen.

Die vom Verfasser ausgearbeitete und ausschließlich benutzte Methodik, die sich mittlerweile im Münchener Institut sehr gut bewährt hat, gestaltet sich wie folgt:

Erfordernisse (vgl. Fig. 1): Eine Anzahl etwa 12 cm hoher Gläschen von 20—25 ccm Inhalt mit seitlichen Ansatzrohren, die mit gut schließen-

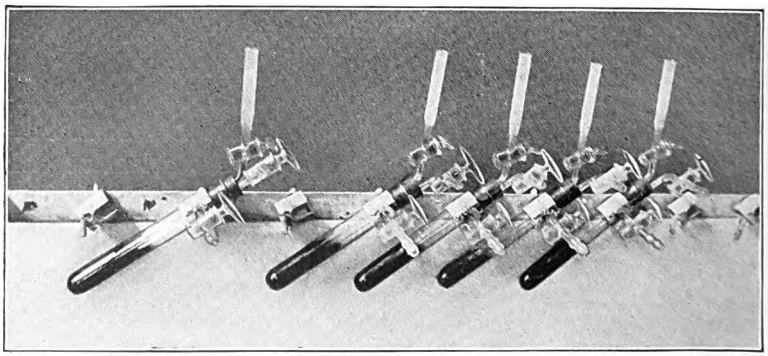


Fig. 1.

den Glashähnen versehen sind, die entsprechende Anzahl in die Gläschen passende Gummistopfen, die doppelt durchbohrt sind. Durch die eine Bohrung geht ein bis auf den Boden des Gläschens reichendes recht-

Digitized by Google

winklig gebogenes Glasrohr, dessen kurzer Schenkel, der sich außerhalb des Gläschens befindet, ebenfalls einen Glashahn besitzt. Die andere Bohrung nimmt einen Glashahntrichter auf, dessen um 60° zur Vertikalen abgewinkelte etwa 4 cm lange Spitze durch diese Bohrung paßt. In gebrauchsfertigem Zustand befindet sich das Gläschen um etwa 30° zur Horizontalen geneigt im Thermostaten. Das Wasser steht über dem Ansatzrohr, das parallel zur Wasseroberfläche liegt. Die Rohre stecken in mit Kerben versehenen Messingringen einer Lamelle, die während des Versuchs ständig bewegt wird. Sie können durch Lockerung einer Flügelschraube in jede beliebige Lage gebracht werden. Die rechtwinkligen Einleitungsrohre sämtlicher Rohre sind mit den Gummischläuchen einer Gasverteilungsspinne verbunden, durch die Stickstoff, der über einer glühenden Kupferspirale vom Sauerstoff befreit wird, geleitet wird. Weitere Einzelheiten sind aus dem Bild ersichtlich.

Die *Durchführung einer Versuchsreihe* soll an zwei praktischen Beispielen erläutert werden.

Außer MB (med. Merck) kam gleichzeitig Lauths Violett (Chlorzinkdoppelsalz) in Anwendung.

Von beiden Farbstoffpräparaten wurden zwecks Wasserbestimmung zwei Proben zunächst 32 Stunden im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur und sodann 12 Stunden im Vakuum bei 80° bis zur Gewichtskonstanz entwässert. MB verlor hierbei 21,03% Wasser, LV 8,43%. Für MB + $5H_2O$ (409,5) berechnen sich 21,95% H_2O. Vom Lauthschen Violett gelangte eine Lösung in Anwendung, die gegenüber Titantrichlorid den gleichen Titer wie die MB-Lösung hatte (0,5 mg/ccm) und 0,56 mg des Präparats im ccm enthielt.

Versuchsansätze: Zwei Reihen zu je sechs Rohren mit den Kulturen XIII orl. (8,0 mg/ccm) und XIV past. (6,4 mg/ccm). Versuchstag 30. 1. 29. Temp. 28,65°. Die Beschickung der zwölf Rohre war die folgende:

	I	II	III	IV	V
Anzahl der Rohre .	2	2	2	3	3
1. Bakteriensuspension	je 1 ccm XIII		orl.	je 1 ccm XIV	past.
2. $^m/_5$-Acetatpuffer p_H 5,6	←		je 1 ccm		→
3. Wasser	←		je 5,5 ccm		→
4. $^m/_1$-Donatorlösung .	1 Ä.-A.	1 Ä.-A.	1 Aldehyd	1 Ä.-A.	1 Ä.-A.
5. Acceptorlösung . .	1 MB	1 LV	1 MB	1 MB	1 LV
Wasser zum Nachspülen	←		je 0,5 ccm		→

Ausführung: Je sechs Rohre werden in einem Reagenzglasgestell stehend mit Suspension (1), Pufferlösung (2) und Wasser (3) beschickt, mit den Gummistopfen, in denen Trichter und Einleitungsrohre stecken, geschlossen und nach Schließen der Ansatzrohrhähne in den Thermo-

Digitized by Google

staten gebracht. Die Gummischläuche der Spinne (6 Stück), durch die bereits der gereinigte Stickstoff hindurchgeht, werden mit den Einleitungsrohren verbunden, deren Hähne alle offen bleiben. Dann werden mit Ausnahme des Trichterhahnes des ersten Rohres alle übrigen Hähne geschlossen. Der Stickstoff verdrängt so die Luft im ersten Rohr. Nach fünf Minuten wird dieser Hahn geschlossen und unter Öffnung des Ansatzrohrhahnes des ersten Rohres weitere fünf Minuten Stickstoff durch die erste Röhre geleitet. Dieser Hahn wird dann geschlossen und die zweite Röhre in derselben Weise wie die erste mit Stickstoff gefüllt usf. Zwei bis drei Gasblasen pro Sekunde. Nachdem sämtliche Rohre mit Stickstoff gefüllt sind, ist es zweckmäßig, nochmals jeweils fünf Minuten durch jede Röhre Stickstoff zu leiten. Dann werden die Einleitungsrohrhähne geschlossen und die Gaszuführungsschläuche abgenommen. In die Trichter werden dann die Donatorlösungen (4) und Acceptorlösungen (5) hineinpipettiert. Man läßt die Flüssigkeiten durch kurzes Öffnen des Trichterhahnes und des Ansatzrohrhahnes zufließen. Das Rohrstück unterhalb des Trichterhahnes muß mit Flüssigkeit gefüllt bleiben. Hierauf wird sofort mit Wasser (6) unter derselben Vorsichtsmaßregel nachgespült. Indem diese Operationen bei jeder Röhre gesondert vorgenommen werden, gewinnt man eine sehr genaue Zeit des Versuchsbeginns, wobei zudem der Gefäßinhalt bereits angenähert die Versuchstemperatur besitzt. Nachdem sämtliche Rohre vollständig beschickt sind, was sich innerhalb kürzester Zeit bewerkstelligen läßt, werden die Rohre durch das Gangwerk dauernd bewegt und die Entfärbung abgewartet. Ganglänge 5 cm, etwa 80 Gänge pro Minute. Es ist selbstverständlich, daß bei Versuchsbeginn die Rohrinhalte durch kurzes Bewegen des Gangwerks rasch durcheinandergemengt werden. Als Endfarbe wählt man am besten den weißlichen Farbton mit schwachem Stich ins Blaue, der sich kurz vor vollständiger Entfärbung einstellt. Als Entfärbungszeiten wurden im obigen Versuch gefunden:

Ansatz	I	II	III	IV	V
Minuten	61, 61	32, 32	27, 27	120, 115, 115	63, 65, 65

Bei Hemmungsversuchen mit Blausäure kann vor der Donator- und Acceptorzugabe (die, was manchmal zweckmäßig ist, auch zeitlich getrennt erfolgen kann) nach dem Stickstoffdurchleiten auf die beschriebene Weise die Blausäurelösung hineingebracht werden, wobei man zweckmäßig mit dem Hinzufügen der übrigen Quoten des Ansatzes (Versuchsbeginn) 20—30 Min. wartet. Die geringe Menge Sauerstoff, die durch das nachträgliche Zusetzen der Flüssigkeiten in die Gefäße gelangt, ist ohne jeden Einfluß auf die Entfärbungszeit.

Digitized by Google

Im Sinne der von H. Wieland und A. Bertho[1]) gemachten Ausführungen war auch zu erwarten, daß ein Zusatz von LV ebenso wie ein solcher von MB zum blausäurevergifteten Sauerstoffansatz mit Essigbakterien infolge Reoxydation der Leukobase des LV ein geringfügiger Zusatzsauerstoffverbrauch erzielt wird. Diese Erwartung hat sich bestätigt. Der durch LV bewirkte Effekt ist etwa von gleicher Größe wie bei MB.

Die Adsorption der Farbstoffe an der Bakterienoberfläche.

Der gegenüber den Acceptoren Sauerstoff und Chinon geringe Wirkungsgrad des Methylenblaus bei der Essiggärung stand widerspruchslos mit der Annahme in Einklang, daß das MB zunächst an den äußeren Schichten der Bakterienzellen (Zellmembran) adsorbiert wird (vgl. folgenden Abschnitt) und infolge seines geringen Diffusionsvermögens nur in geringem Maße und ausschließlich in den der Zellhaut direkt benachbarten Schichten des enzymhaltigen Plasmas mit der *wirksamen* Enzymoberfläche in Berührung kommt.[2])

In den nachfolgenden Versuchen konnte gezeigt werden, daß in Ansätzen, die MB und Bakterien in Mengen enthielten, die den Konzentrationsbereichen der Entfärbungs- und Kinetikversuche entsprechen, der Farbstoff weitgehend und zwar etwa entsprechend der Freundlichschen Adsorptionsisotherme adsorbiert wird (Fig. 2). Das gleiche gilt für den unmethylierten Farbstoff LV.

Die Versuche wurden folgendermaßen angestellt:

Man bestimmte in einer Reihe von Versuchsansätzen von gleichem Flüssigkeitsvolumen und gleicher Bakterienmenge aber verschiedener Farbstoffkonzentration und im übrigen üblicher Zusammensetzung denjenigen Anteil Farbstoff durch Titration mit $TiCl_3$, der nach vorausgegangener guter Durchmischung und einigem Stehen nach dem Abschleudern der

[1]) A. a. O. S. 127.

[2]) A. a. O. S. 130. Nach Hans Buchner, C. f. Bakt. 7, 733 (1890), sollen lebende Hefezellen und Bakterien einen größeren Färbungswiderstand zeigen als tote.

Digitized by Google

Ansätze von der Bakterienmasse der Adsorption entgangen war. Die verwendeten Bakterien X asc. besaßen nur geringfügige Restreduktion, die sich in diesem Fall wegen der Sauerstoffgegenwart überdies nicht bemerkbar machen konnte. Der Zusatz von Donator unterblieb selbstverständlich. Temp.: Zimmertemperatur rund 20°.

Die Ansätze, die vereinzelt doppelt ausgeführt wurden, waren die folgenden:

	I	II	III	IV	V
Bakteriensuspension . . .	← jeweils 2 ccm = 13,4 mg →				
$^m/_5$-Acetatpuffer $p_H = 5{,}6$.	← je 1,5 ccm →				
Wasser	10,5	9,5	7,5	6,5	1,5
Farbstofflösung	1	2	4	5	10

In einem Kubikzentimeter der Lösungen beider Präparate befanden sich 0,5 mg MB (med. Merck) bzw. 0,35 mg LV (Chlorzinkdoppelsalz). Den tatsächlichen Gehalt an Farbstoff ergab in beiden Fällen die Titration mit einer eingestellten Titantrichloridlösung (etwa $^n/_{10}$). Die MB-Lösung war danach $^1/_{110}$ normal, die LV-Lösung $^1/_{625}$ normal. Es zeigte sich, daß, wenn die in den Einzelansätzen jeweils vorhandenen Farbstoffmengen gleich 100 gesetzt werden, folgende prozentualen Anteile sich nach dem Abschleudern im Bakteriensediment und in der überstehenden Flüssigkeit vorfinden.

	MB I	II	III	IV	V	LV I	II	III	IV	V
Adsorbierter Farbstoff im Sediment	80	72	59	48	35	85	78	78	68	66
				54	37					65
Nicht adsorbierter Farbstoff in der übersteh. Flüssigk.	20	28	41	52	65	15	22	22	32	34
				46	63					35

Die Verhältnisse entsprechen in beiden Fällen angenähert der Freundlichschen Adsorptionsisotherme, wonach:

$$a \text{ (Menge des adsorbierten Stoffes)} = \alpha \cdot c^{1/n},$$

wobei α und n Konstante und c die Restlösungskonzentration des Farbstoffs bedeutet. Da die logarithmierte Funktion:

$$\log a = \alpha' + {}^1/_n \log c$$

die Gleichung einer Geraden darstellt, müssen bei Verwendung von Koordinaten für a und c in logarithmischer Einteilung die Kurvenpunkte auf einer Geraden liegen. Das trifft zu (Fig. 2). Damit ist das außerordentlich hohe Adsorptionsvermögen der Bakterienzelle für diese beiden basischen Farbstoffe dargetan.

Digitized by Google

Es ist durch diese Versuche nicht zu entscheiden, ob es sich um Adsorption im Sinne der „micellaren Oberflächenreaktion" oder um Adsorption im Sinne der „permutoiden Reaktion" handelt. Daß nur die erstere Art der Adsorption in Frage kommt, ergibt sich zwangs-

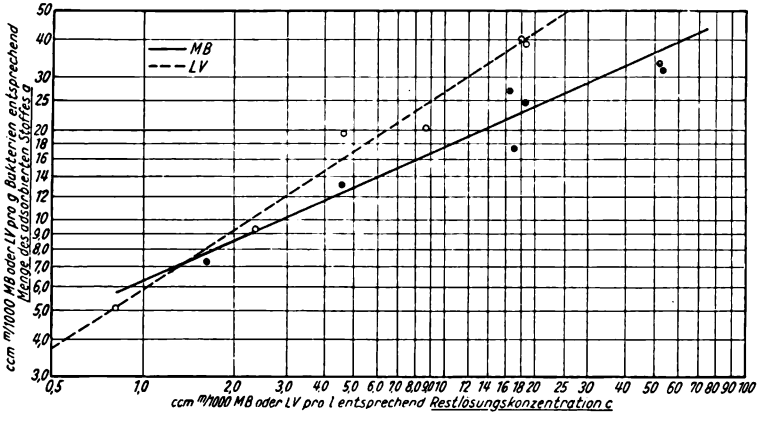

MB
LV
ccm m/1000 MB oder LV pro g Bakterien entsprechend Menge des adsorbierten Stoffes q
ccm m/1000 MB oder LV pro l entsprechend Restlösungskonzentration c

Fig. 2.

läufig aus der Tatsache, daß das normalerweise stark wirksame MB sich bei Verwendung von Bakterien nur in sehr geringem Maße als Acceptor betätigt. Aus eben diesem Grunde wird es ebenso wie LV nur mit geringer Geschwindigkeit in das Zellinnere diffundieren können.

Bedeutung der Farbstoffadsorption für die Acceptormethodik.

Dieses eben geschilderte Ergebnis in Verbindung mit der geringen Diffusionsgeschwindigkeit des basischen Farbstoffs MB in der Zelle ist für die Bewertung der MB-Methode von Wichtigkeit und schränkt ihren Wert in bezug auf makroheterogene Systeme erheblich ein. W. Lipschitz[1]) hat in Abderhaldens Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden u. a. den Einwand gegen die MB-Methode und die Verwendung von MB überhaupt erhoben, daß die außerordentlich große Oberflächenaktivität sowohl von MB wie von LMB durchaus veränderte Bedingungen schaffe. Lipschitz schreibt auf Grund eigener Versuche:

„Die Adsorptionsgeschwindigkeit des Methylenblaus an die Muskelzelle ist also für die Entfärbungsgeschwindigkeit ein beherrschender

[1]) Abt. IV, Teil 1, S. 436 (1925).

Digitized by Google

Faktor, der ohne direkte Beziehung zu der eigentlichen Atmungsgeschwindigkeit mit den Milieubedingungen variiert . . . ." usw.

Dabei würde nach ihm die Diffusionsgeschwindigkeit des Farbstoffs *durch die Lösung* nur dann von Einfluß sein, wenn die Reduktionsversuche ohne regelmäßige Schüttelung vorgenommen würden. Dieser letztere Einwand Lipschitz' ist stichhaltig, der erstere nicht. Die beschriebenen Farbstoffadsorptionsmessungen mit nicht reduziertem Farbstoff, sowie die Beobachtung, daß bei MB-Entfärbungsversuchen nach beendeter Entfärbung und Sedimentierung der Bakterienmasse die abgegossene Flüssigkeit bei der Reoxydation bei weitem nicht die ursprüngliche Farbtiefe zeigt (die Lösung enthält normalerweise 0,5 mg LMB in 10 ccm, ist also noch lange nicht mit der Leukobase gesättigt), stehen durchaus im Einklang mit seinen Beobachtungen mit MB und LMB an Muskelbrei. Adsorption sowie Desorption sind jedoch Vorgänge, die mit *großer* Geschwindigkeit verlaufen. Wenn man annimmt, daß die Diffusionsverhältnisse des Farbstoffs außerhalb (infolge Schüttelung) und innerhalb der Zelle, was den allergünstigsten Fall darstellt, keine Rolle spielen, kommt man zu dem Resultat, daß, weil der Farbstoff, der zu einem großen Teil von der *unwirksamen* Zelloberfläche festgehalten wird, sich stets in sich rasch einstellendem Adsorptionsgleichgewicht befinden muß, der eigentliche Dehydrierungsvorgang nur dann geschwindigkeitsbestimmend sein kann, wenn seine Geschwindigkeit um mindestens eine Größenordnung kleiner ist als die Adsorptionsgeschwindigkeit bzw. die Desorptionsgeschwindigkeit, ohne indessen identisch zu sein hinsichtlich seiner Geschwindigkeit mit dem gesuchten Dehydrierungsvorgang. Das geht schon aus der einfachen Überlegung hervor, daß, wenn man auf beiden Seiten der farbstoffbelasteten Zellmembran gleiche Farbstoffkonzentration (die Restlösungskonzentration) annimmt, die Dehydrierung durch MB, die innerhalb der üblichen Meßbereiche konzentrationsabhängig zu sein scheint, bei dieser Restlösungskonzentration einsetzt und bei fortlaufender und schneller Nachlieferung von MB aus dem Adsorbat zweifellos langsamer zu Ende kommt als der Vorgang, wie er sich bei der Ausgangskonzentration des

Digitized by Google

MB an der freien wirksamen Oberfläche abspielen müßte. Die geschilderten Verhältnisse erhellen mit einem Schlage die Ursachen der geringen Tüchtigkeit des MB als Acceptor speziell bei Verwendung von intakten Einzelzellen als enzymhaltiges Material. Zweifellos sind sie auch in wechselndem Ausmaße von Einfluß bei Verwendung von Gewebe- und Muskelbrei. Wenn zu den beschriebenen Umständen noch weitere Komplikationen, die Diffusionsgeschwindigkeit des Farbstoffs in der Zelle und irgendwelche hemmenden Erscheinungen durch die Leukobase als reaktionsgeschwindigkeitsbestimmende Momente hinzukommen, werden die Verhältnisse bei der MB-Reduktion noch verwickelter. In diesen Fällen wird deren Reaktionsgeschwindigkeit weiter verringert. Hierauf soll nicht eingegangen werden. Für reine Enzymlösungen (Dehydrasen) gelten diese Betrachtungen nicht. Das an ihnen mit MB von anderer Seite gewonnene Beobachtungsmaterial dürfte, soweit es überhaupt in reaktionskinetischer Hinsicht verwendbar ist, einwandfrei sein. In diesen Fällen müßte noch genau untersucht werden, inwieweit der Farbstoff imstande ist, Eiweißstoffe, Enzyme usw. zu fällen. Für die Verwendung von Chinon ergeben sich beim vorliegenden Zellmaterial jedoch keinerlei Einschränkungen (S. 21—27) von der Art, wie sie bei der Verwendung von MB gemacht werden müssen. Alle in diesem Fall beobachteten Erscheinungen und gemachten Befunde fügen sich zwanglos in die Vorstellung, daß das Chinon, ohne von der unwirksamen Zellmembran dabei nennenswert beeinträchtigt zu werden, in einem der Außenkonzentration entsprechenden Maß von den enzymhaltigen wirksamen Stellen des Zelleibs adsorbiert wird.

Peroxyde als Acceptoren.

Während sich Chinon bei der Essiggärung sowohl gegenüber dem Alkohol als auch gegenüber dem Aldehyd als ausgezeichneter Acceptor bewährte und in seiner Umsatzgröße sogar dem Sauerstoff erheblich überlegen war, gelang es unter keinen Umständen, die Schwefelbrücke des Cystins und der Dithiodiglykolsäure bei Gegenwart von Alkohol und Essig-

Digitized by Google

bakterien zu hydrieren.[1]) Das Ausbleiben dieser Reaktion, die nach den thermischen Daten möglich sein müßte und die, soviel wir heute annehmen dürfen, in der Hydrierung der Disulfidform des Glutathions tatsächlich im Zellgeschehen realisiert ist, legt den Gedanken nahe, daß für die Wirksamkeit des Acceptors nicht allein die thermodynamischen Beziehungen maßgebend sind, sondern daß die Ursache dieser, in Fällen, wo eben diese Voraussetzung erfüllt ist, zunächst unverständlichen Acceptorauslese in feinsten chemischen Beziehungen zwischen dem Acceptor und dem wirksamen Enzym, der Dehydrase, zu suchen ist, die durch die Begriffe Enzymspezifität und Enzymaffinität in ihrer Eigenart charakterisiert sind.

Wenn in den nachfolgenden Versuchen nachgewiesen wird, daß organische und anorganische Peroxyde ebensowenig wie Dithiokörper imstande sind, bei Gegenwart von Essigbakterien gegenüber Alkohol und Aldehyd als Donatorsubstanzen als Acceptoren zu wirken, obwohl die thermodynamischen Voraussetzungen gegeben wären, beweist dies, daß das Essigferment keinerlei Verwandtschaft zu diesen Verbindungen hat.

Um dies exakt zu beweisen, wurde bei sorgfältigstem Luftausschluß versucht, den durch Essigferment aktivierbaren Wasserstoff des Alkohols oder Aldehyds auf *Diäthylperoxyd* und *Kaliumpersulfat* abzuladen. Da eine Bestimmung des entstandenen Äthylalkohols bzw. des Kaliumbisulfats mit Schwierigkeiten verbunden gewesen wäre, sollte die Titration der entstandenen Essigsäure den Nachweis von der Acceptorwirkung eben jener Substanzen erbringen. Bei der Verwendung von Alkohol als Donator hätte, selbst wenn die Dehydrierung ausschließlich nur bis zum Aldehyd vorgeschritten wäre, auf jeden Fall Essigsäure gefunden werden müssen, da die Wirkung der Mutase — die Versuche waren von entsprechender Dauer — nicht ausgeschaltet werden kann. Es zeigte sich indessen auch bei sehr langer Beobachtungszeit niemals eine Säuerung, die auf Rechnung der Peroxydhydrierung zu setzen gewesen wäre.

[1]) A. a. O. S. 153.

Digitized by Google

Aus dem zahlreichen Versuchsmaterial seien nur einige Versuche angeführt. Sie werden in Entfärbungsröhren vorgenommen. V orl. (frisch geerntet, 15,0 mg/ccm). Versuchstag 20. 1. 28. Temp. 28,2°. 4 Rohre. Donator: Alkohol.

Ansätze	I	II	III	IV
Bakteriensuspension	← je 2 ccm →			
$^{m}/_{5}$-Acetatpuffer p_H 5,6	—	—	1,5	1,5
Alkohol abs.	← je 0,75 ccm →			
Wasser	12,25	8,25	10,75	6,75
Diäthylperoxydlösung	—	4 (= 5,4 mg)	—	4 (= 5,4 mg)

Die Peroxydlösung wurde durch die Trichter in die sauerstofffreien Rohre am Schluß zugegeben. Die Peroxydkonzentration der Ansätze war $^{1}/_{250}$ molar, entspricht also der Chinonkonzentration in den früher mitgeteilten Chinonversuchen. Nach rund drei Stunden wurde I zusammen mit II, sodann III zusammen mit IV abgeschleudert und aliquote Mengen mit $^{1}/_{100}$ n-NaOH titriert. Gegenüber den Versuchen ohne Peroxyd I und III wiesen II und IV keine Säuerungszunahme auf.

XVI orl. (geerntet am 4. 3. 1929). Versuchstage 5.—6. 3. 1929. Temp.: 28,65° ohne Puffer; 6 Rohre. Donator: Aldehyd.

Ansätze	I II	III IV	V VI
Bakteriensuspension 6,05 mg/ccm	← je 2 ccm = 12,1 mg →		
Wasser	← je 4,5 ccm →		
$^{n}/_{10}$-Diäthylperoxydlösung	2	1	—
$^{m}/_{1}$-Aldehyd	← je 1 ccm →		
Wasser zum Nachspülen	0,5	1,5	2,5

Die Ansätze wurden nach 21 Stunden ohne abzuschleudern mit $^{n}/_{10}$-NaOH und Phenolphtalein insgesamt titriert. Diäthylperoxydlösung, Aldehydlösung und Wasser zum Nachspülen wurden in die O_2-freien Rohre zum Schluß zugegeben.

Die beobachtete Säuerungszunahme ist in allen 6 Rohren gleich; sie betrug: I 1,009, II 1,010, III 1,022, IV 1,003, V 1,027, VI 1,019 ccm $^{n}/_{10}$-NaOH bzw. Essigsäure. Sie ist somit auf Rechnung der Mutasewirkung zu setzen. Danach erzeugt 1 g Bakterienmasse auf dem Dismutierungsweg 24,0 mg Essigsäure pro Stunde.[1]) Im Barcroftversuch wurde gezeigt, daß Diäthylperoxyd in $^{n}/_{50}$-Konzentration die Bakterien hinsichtlich der O_2-Aufnahme nicht schädigt.

Pro 1 ccm Bakteriensuspension (6,05 mg) betrugen die Ausschläge pro 15 Min. im Versuch ohne Peroxyd 194, 191, 196, 184 ccm, im Ver-

[1]) Dieser Wert ist die höchste bisher beobachtete Dismutierungsleistung.

Digitized by Google

such mit $^{m}/_{50}$-Peroxyd 194, 194, 198, 179 ccm O_2. Ein Versuch mit XV orl. in gepufferten Ansätzen hatte ein gleiches Ergebnis.

XVI orl. Versuchstage 6./7. und 7./8. 3. 1929. Temp. 28,65°. Mit Puffer. Zwei Reihen zu je sechs Rohren. Donator Aldehyd.

Ansätze	I II	III IV	V VI
Bakteriensuspension	jeweils 2 ccm = 12,1 mg		
$^{m}/_{5}$-Acetatpuffer p_H 5,6	← je 1 ccm →		
Wasser	3,5	4,5	5,5
$^{n}/_{10}$-Kaliumpersulfatlösung	2	1	—
$^{m}/_{1}$-Aldehydlösung	← je 1 ccm — →		
Wasser zum Nachspülen	← je 0,5 ccm →		

Versuch vom 6./7. 3. 1929 ergab nach 21 Stunden

ccm $^{1}/_{10}$-NaOH	0,525	0,538	0,681
entsprechend Säuerungszunahme	0,519	—	0,693

Versuch vom 7./8. 3. 1929 ergab nach 21 Stunden

ccm $^{1}/_{10}$-NaOH	0,473	0,545	0,558
entsprechend Säuerungszunahme	0,473	0,508	0,553

Auch mit Persulfat wird keine Acceptorwirkung erzielt. Die Mutasewirkung, die im Einklang mit anderen Beobachtungen von Tag zu Tag geringer wird (s. o.), wird durch den verschieden großen Persulfatzusatz in verschiedenen Maßen verringert. Es ließ sich überdies zeigen, daß Persulfat die Bakterien auch hinsichtlich der O_2-Aufnahme etwas schädigt. Während 1 ccm Suspension (am 7. 3. 1929) pro $^{1}/_{4}$ Stunde 174, 169, 172 cmm O_2 verbrauchten im Ansatz ohne Persulfat, gaben zwei Ansätze mit $^{n}/_{100}$- und $^{n}/_{50}$-Persulfat die Werte 165, 151, 147 und 172, 150, 142 cmm.

Die Donatoren.

Die Vorstellung, daß eine Reihe mehr oder weniger spezifisch eingestellter Fermente im Zellstoffwechsel die Dehydrierung der Donatorstoffe besorgt, hat auf Grund des bisher vorliegenden experimentellen Materials starke Stützen gefunden. Es ist danach durchaus möglich, daß sich der Spezifitätsbereich einer Dehydrogenase über eine Reihe von Donatoren erstreckt, die in ihrer chemischen Konfiguration verwandte Züge aufweisen. Ein ausgezeichnetes Kriterium, um zu entscheiden, ob die Dehydrierung mehrerer Donatoren von ein und derselben Dehydrogenase besorgt wird, ergibt sich aus dem Ausbleiben des Summationseffektes, der eintreten müßte, wenn, günstige Konzentrationsverhältnisse der Donatoren vorausgesetzt, mehrere auf die einzelnen Donatoren

Digitized by Google

spezifisch eingestellte Enzyme gleichzeitig wirksam wären. H. Wieland und A. Bertho[1]) haben sich dieses Mittels beim Essigferment bedient. Bei gleichzeitiger Gegenwart optimaler Konzentrationen von Alkohol und Aldehyd wurde in Gegenwart von Essigbakterien ein Sauerstoffumsatz beobachtet, der seiner Größe nach zwischen den beiden bei optimaler Alkohol- und Aldehydkonzentration gefundenen Einzelumsätzen lag. Diesem Versuch entsprechende, nur unter Benutzung anderer Donatoren, gegenüber denen das Essigferment ebenfalls wirksam ist, durchgeführte Versuche lieferten analoge Befunde (S. 51), womit auch der Einwand, daß es sich im ersteren Falle um zwei aufeinanderfolgende Stufen des Stoffwechsels handle und eine Schlußfolgerung nicht unbedingt bündig sei, hinfällig wird. Das Verhalten der Essigbakteriendehydrase gegenüber einer Reihe von Donatoren: primären und sekundären Alkoholen, Aldehyden, Säuren usw. wurde durch Sauerstoffabsorptionsmessungen in Barcroftgefäßen und, soweit es angängig war, außerdem gleichzeitig durch nachfolgende Titration der entstandenen Säure, sowie unter Verwendung der Acceptoren Chinon und MB an den vier zu den übrigen Versuchen benutzten Bakteriensorten B. orléanense, B. pasteurianum, B. aceti, B. ascendens nachgeprüft. Es zeigten sich in quantitativer Hinsicht bei den einzelnen Sorten Unterschiede, wie sie zu erwarten sind, wenn man den einzelnen Sorten in qualitativer Hinsicht gleiche, aber in quantitativer Hinsicht verschieden wirkende Dehydrierungsfermente zuschreibt.

Über das Oxydationsvermögen der verschiedensten Essigbakteriensorten ist schon häufig berichtet worden. Vor wenigen Jahren hat F. Visser't Hooft[2]) eine Arbeit veröffentlicht, die sich mit dem abbauenden Stoffwechsel von Essigbakterien vom Typus der Sorbosebakterien (B. xylinum), nämlich jenem dieser selbst, jenem des B. suboxydans, des B. melanogenum, sowie des B. rancens, eines Vertreters aus der Reihe der Bieressigbakterien, und in weniger ausgedehntem Maß mit einer Reihe weiterer Essigbakterien befaßt. Die dabei be-

[1]) A. a. O., S. 142.

[2]) F. Visser't Hooft, Diss. Delft 1925.

Digitized by Google

Tabelle 1.

	Methyl-Alkohol	Formaldehyd	Äthyl-Alkol	Acetaldehyd	Propyl-Alkohol	Propionaldehyd	i-Butyl-Alkohol	i-Butyraldehyd
B. orléanense	÷	+	+ + +	÷ + ÷	+ ÷ +	÷ +	÷ +	+ ÷
B. pasteurianum	+ ÷	+	+ + +	÷ + ÷	÷ + ÷	÷ +	÷ +	+ ÷ ÷
B. ascendens			+ + +	+ + ÷	÷ + ÷			
B. aceti	÷	÷	+ + +	+ + ÷	÷ + ÷		+ ÷ ÷	+ ÷ ÷

	i-Amyl-Alkohol	i-Valeraldehyd	Benzyl-Alkohol	Phenyläthyl-Alkohol	Saligenin	Salicyl-Aldehyd	Isopropyl-Alkohol	Aceton	Essigsäure	Bernsteinsäure	Glucose
B. orléanense	÷		—	+	—	—	÷ ÷	—	—	—	
B. pasteuriamm	÷ ÷	+	—				÷ ÷	—	—		÷ ÷ ÷
B. ascendens	÷										
B. aceti	÷ +	+					+ ÷				÷ + ÷

Zu dieser Tabelle ist zu bemerken, daß die Zahl der Donatoren zweifellos größer ist. Wo keine Zeichen stehen, hat eine Untersuchung nicht stattgefunden. Die Zahl der Pluszeichen gibt ein ungefähres Bild von den Sauerstoffumsätzen bei verschiedenen Donatoren. Wenn bestenfalls ein Drittel des größten Umsatzes erzielt wird, ist ein Pluszeichen angegeben; zwei Pluszeichen geben an, daß die Umsätze mehr als ein Drittel, aber weniger als zwei Drittel des größten Umsatzes betragen. Über den Sauerstoffverbrauch der einzelnen Rassen im Vergleich zueinander sagt die Tabelle nichts aus.

nutzte Methodik unterscheidet sich grundsätzlich von der in der vorliegenden Untersuchung benützten. Visser't Hooft hat den Dissimilationsvorgang unter natürlichen Bedingungen, also im Kultursubstrat verfolgt, somit unter Bedingungen, die chemisch hinsichtlich p_{π}, Sauerstoffkonzentration usw. in keiner Weise definiert sind. Diese Untersuchungen schalten also den aufbauenden Lebensprozeß in der Bakterienzelle nicht aus. Die vorliegenden Untersuchungen benutzen sog.

Digitized by Google

„ruhende Bakterien"[1]), deren Lebensprozesse durch Entzug des Nährsubstrats weitgehend unterbunden sind und an denen ein enzymatischer Einzelprozeß, eben die Oxydation des Alkohols zu Essigsäure, vom chemischen Standpunkt aus für sich allein untersucht wird, mangels geeigneter Methoden zur Loslösung des wirksamen Enzymmaterials aus der Zelle.

Um nicht zu wiederholen, soll zunächst nur eine tabellarische Übersicht gegeben werden (Tab. 1), aus der zu entnehmen ist, welche Donatoren gegenüber den verwendeten vier Bakteriensorten wirksam sind. Zugrundegelegt ist der Sauerstoffverbrauch aus Barcroftmessungen. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß nur einwandfreie Umsätze innerhalb der üblichen Versuchszeiten als positives Ergebnis gewertet werden. Über die Umsatzgrößen bei der Dehydrierung mit Sauerstoff, Chinon und Farbstoff wird im nächsten Kapitel berichtet. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Donator- und Acceptorkonzentration, ein bei Dehydrasen bisher noch in keinem Fall systematisch behandeltes Kapitel, wird gemeinsam mit anderen Fragen der Enzymspezifität in einem gesonderten Abschnitt behandelt (Teil II).

Vergleich der Acceptorwirkung von Sauerstoff, Chinon und Methylenblau gegenüber verschiedenen Donatoren.

Um überhaupt einen tieferen Einblick in das Wesen der Dehydrierungsreaktion zu erhalten, schien es zur Orientierung zunächst am zweckmäßigsten, an einer Reihe von Donatoren, die meist in $^{m}/_{10}$-Lösung benutzt wurden, die durch jene drei in der Überschrift erwähnten Acceptoren bewirkten Umsätze und ihr zahlenmäßiges relatives Verhältnis untereinander zu ermitteln. Das Hauptgewicht wurde auf den Vergleich der Umsätze bei der Sauerstoff- und Chinondehydrierung gelegt, die sich aus den in Barcroftapparaten manometrisch gemessenen Sauerstoffvolumina einerseits und andererseits in bereits beschriebener Weise durch Titration der nach ver-

[1]) J. H. Quastel u. M. D. Whetham, Bio. J. 18, 519 (1924); ders. u. B. Woolf, Bio. J. 20, 545 (1926).

Digitized by Google

schiedenen Zeiten noch vorhandenen Mengen Chinon ermitteln lassen. Bei Methylenblau trat die Entfärbungsmethode in Tätigkeit. Hier sollten die reziproken Entfärbungszeiten ein ungefähres Maß der Umsatzverhältnisse vermitteln, wobei die gemachten Beobachtungen jedoch nur mit den Vorbehalten, die sich aus den früher über die Verwendung des MB als Acceptor (S. 11, 13) gemachten Erfahrungen ergeben, verwertet werden durften. Das Verhältnis der Konzentrationen Donator : Enzym : Acceptor war in den drei verschiedenartigen Versuchsserien nicht gleich. Die geringe Wirksamkeit des MB schließt von vornherein Enzym- und Acceptorkonzentrationen aus, wie sie in den beiden anderen Fällen in Anwendung gelangen konnten. Die Donatorkonzentration war jedoch in allen Versuchsreihen gleich, nämlich $^{m}/_{10}$ bei genügender Löslichkeit des betreffenden Donators. Bei vergleichenden Messungen zwischen Sauerstoff und Chinon lassen sich diese Konzentrationsverhältnisse eher aneinander angleichen. Dies ist z. B. in den nachfolgenden Versuchen mit I past. geschehen. In diesem Fall war die Donatorkonzentration sowie die Konzentration des Enzyms in beiden Reihen gleich; die ursprüngliche Chinonkonzentration war $^{n}/_{125}$, die konstant bleibende Konzentration des Sauerstoffs in den Barcroftmessungen rund $^{n}/_{1000}$. Aus den Barcroftmessungen darf man bekanntlich, wie früher gezeigt wurde, auf die Reaktionskinetik schließen, da die Reaktionsgeschwindigkeit der Dehydrierung durch Sauerstoff von der Konzentration des Sauerstoffs unabhängig ist. Dies hat sich innerhalb der experimentell erfaßbaren Bereiche als durchaus richtig erwiesen (s. u.). Die Dehydrierungsgeschwindigkeit ist in diesem Fall nur abhängig von der Konzentration und Art des Donators und von der Enzymmenge, während nach früheren Untersuchungen bei der Dehydrierung durch Chinon auch ein Einfluß der Chinonkonzentration auf die Dehydrierungsgeschwindigkeit, wenigstens innerhalb gewisser niedriger Konzentrationsbereiche, vorhanden zu sein schien. Die Erwartung, daß unabhängig von der Acceptorkonzentration (O_2 oder Chinon) die relativen Verhältniszahlen der Dehydrierungsgeschwindigkeiten von verschiedenen Donatoren in gleicher Konzentration in beiden

Digitized by Google

Reihen (O_2, Chinon) übereinstimmen müßten, wobei die Geschwindigkeiten der einen Reihe (O_2) in einem zahlenmäßig konstanten Verhältnis zu den Geschwindigkeiten der anderen (Chinon) zu stehen hätten, hat sich nicht erfüllt. Die Gründe hierfür ergeben sich durch die wechselseitigen Beziehungen zwischen Enzym, Donator und Acceptor, die im Teil II eingehend besprochen werden. Verhältniszahlen von Dehydrierungsgeschwindigkeiten, die durch Verwendung eines zellfremden Acceptors an verschiedenen Donatoren gewonnen werden, ergeben nur eine angenäherte zahlenmäßige Vorstellung von dem Verhältnis, in dem die Reduktionsvermögen der einzelnen Systeme gegenüber Sauerstoff zueinander stehen. Das gilt insbesondere auch für die Methylenblaumethode, die trotz zahlreicher Einschränkungen die den Zelloxydationen

Minuten	Formaldehyd	Acetaldehyd	Propionaldehyd	i-Butyraldehyd	Methyl-Alkohol	Äthyl-Alkohol	Propyl-Alkohol	i-Butyl-Alkohol	i-Amyl-Alkohol	Benzyl-Alkohol
15	24	120	150	109	17	93	102	42	34	
30	21	114	140	93	9	76	101	42	38	
45	20	100	125	83	8	88	94	36	34	0
60	22	100	127	91	4	89	99	37	32	
75	26	103	123	86	6	85	92	48	25	
90	18	97	122	84	4	81	90	51	28	0
195	Titration nach insges.					—	—	—	—	
210	160 Minuten					80	93		38	
						Titration nach insges. 240 Minuten				

Fuchsinprobe	+	+	+	+	positiv aber schwächer					
ccm $^n/_{10}$-Säure entsprechend	0,223	1,173	1,399	1,052	—	0,650	0,666	0,244	0,270	—
cmm O_2	260	1310	1570	1180	—	1450	1490	550	605	
cmm O_2 gef.	230	1230	1420	970	—	1360	1540	680	520	
						Im besten Fall werden 50 % des verbrauchten Sauerstoffs zur Aldehydbildung, 50% zur Überführung des Aldehyds in Säure gebraucht.				

Digitized by Google

korrelativen Reaktionen in den meisten Fällen einigermaßen zum Ausdruck bringt.

Vergleichsserien mit den erwähnten Acceptoren wurden mehrere Male und mit allen verwendeten Bakteriensorten durchgeführt.

I past. Barcroftversuch. Normale Versuchsansätze, die je 1,15 mg Bakterien enthielten. Versuchstag 12. 11. 1928. Temp. 29,0°. Die Donatorkonzentrationen waren $^{m}/_{10}$, bei dem Versuch mit Benzylalkohol waren jedoch 8 ccm gesättigter Lösung zum Ansatz gegeben worden.

Chinonversuch. Versuchstag 14. 11. 1928. Temp. 29,0°. Die Ansätze waren $^{1}/_{125}$ normal an Chinon, im übrigen in allem anderen mit den obigen Barcroftinhalten identisch. Die Umsätze sind aus dem Kurvenbild (Fig. 3) zu entnehmen. Es waren vier Ansätze mit Acetaldehyd, Äthylalkohol, Propylalkohol und i-Butylalkohol. Die Methodik war die übliche. Es wurde nicht abgeschleudert.

Methylenblau-Entfärbungsversuch. Versuchstag 14. 11. 1928. Temp. 29,0°. In diesem Fall waren die Donatorkonzentrationen gleich denen in den obigen Versuchen, die Enzymmenge war die 10fache (11,5 mg pro Ansatz zu 10 ccm) die MB-Menge betrug 0,5 mg pro Ansatz, der somit $^{n}/_{4000}$ an MB war. Die Entfärbungszeiten waren:

	Acetaldehyd	Propionaldehyd	Äthyl-Alkohol	Propyl-Alkohol
Min.	15	21	36	32

	i-Butyl-Alkohol	i-Amyl-Alkohol
Min.	165	175

Wenn man die Umsätze auf Acetaldehyd = 100 bezieht (für MB die entsprechende reziproke Entfärbungszeit = 100), dann ergeben sich für die *Verhältnisse der Umsätze* folgende relative Zahlen:

	Formaldehyd	Acetaldehyd	Propionaldehyd	i-Butyraldehyd	Methyl-Alkohol	Äthyl-Alkohol	Propyl-Alkohol	i-Butyl-Alkohol	i-Amyl-Alkohol	Benzyl-Alkohol
O_2	20	100	120	90	7	69	78	35	26	0
Chinon	—	100	—	—	—	46	49	15	—	
MB	—	100	—	—	—	58	47	9	9	

Man sieht deutlich, daß diese relativen Verhältniszahlen der Umsatzgrößen sich nur einigermaßen entsprechen. Die

Digitized by Google

Umsätze für Chinon sind, wie aus dem Kurvenbild (Fig. 3) ersichtlich, aus demjenigen Kurventeil entnommen, wo die Reaktionsgeschwindigkeit noch sehr wenig von der Acceptor-

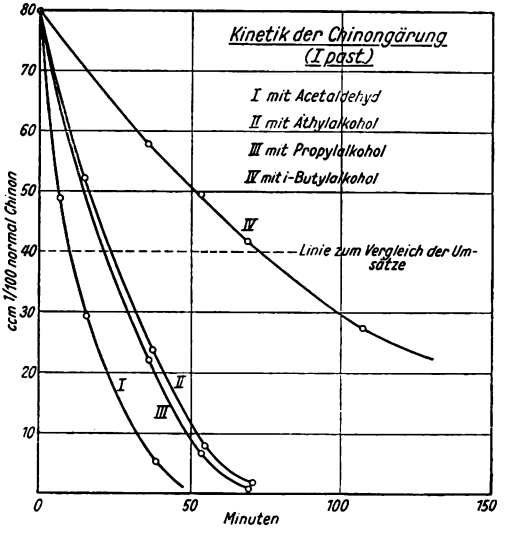


Fig. 3.

konzentration abhängig ist. In diesen Chinonkonzentrationsbereichen ist, wie in Teil II zu besprechen sein wird, am ehesten ein Vergleich mit den Sauerstoffumsätzen zulässig.

IV asc. Barcroftversuch. Normale Versuchsansätze, die je 2,2 mg Bakterien enthielten. Versuchstag 20. 11. 28. Die Donatorkonzentration war $^{m}/_{10}$. Ein Rohrinhalt war $^{m}/_{20}$ an Acetaldehyd und $^{m}/_{20}$ cm an Äthyl-Alkohol. Temp. 28,2°.

Minuten	Acetaldehyd	Äthyl-Alkohol	Äthyl-Alkohol u. Acetaldehyd	Propyl-Alkohol	i-Amyl-Alkohol
15	87	156	134	164	29
30	81	163	130	158	26
45	84	147	125	163	29
60	70	159	124	167	19
120	—	—	—	—	—
135	75	150	119	159	24

Digitized by Google

Chinonversuch. Versuchstage 20., 21., 22. 11. 28. Die Ansätze waren $^1/_{125}$ normal an Chinon. Die Donatoren entsprachen auch in den Konzentrationen denen der obigen fünf Barcroftversuche. Es waren einmal drei und einmal vier Versuchsansätze zu 100 ccm, wobei in der ersten Reihe 2,2 mg Bakteriensubstanz, in der zweiten 4,4 mg Bakteriensubstanz pro Ansatz verwendet war. Die Umsätze und ihr Verhältnis zueinander sind aus dem Kurvenbild (Fig. 4) zu entnehmen.

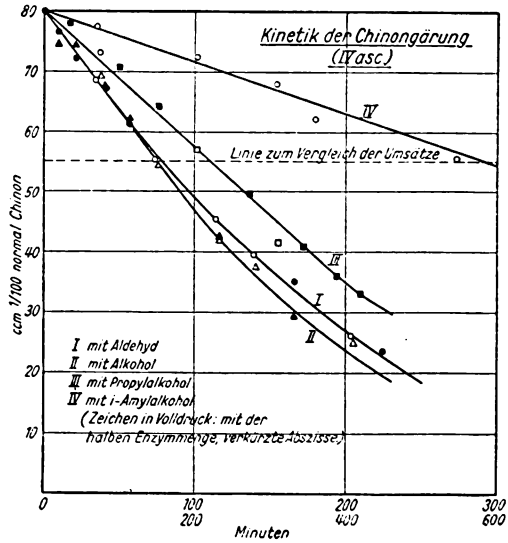


Fig. 4.

Methylenblau-Entfärbungsversuch. Es befanden sich 4,4 mg Bakterien und 0,5 mg MB im Ansatz zu 10 ccm. Dreimal je zwei Rohre mit Acetaldehyd ($^m/_{10}$), Acetaldehyd und Äthyl-Alkohol (je $^m/_{20}$), Äthyl-Alkohol $^m/_{10}$. Als Entfärbungszeiten wurden gemessen:

	Acetaldehyd	Acetaldehyd–Äthyl-Alkohol	Äthyl-Alkohol
Min.	175, 175	140, 140	95, 95

Verhältnis der Umsätze; Acetaldehyd = 100.

	Acetaldehyd	Acetaldehyd Äthyl-Alkohol	Äthyl-Alkohol	Propyl-Alkohol	i-Amyl-Alkohol
O_2	100	155	180	190	33
Chinon	100	—	105	70	27
MB	100	125	180	—	—

Digitized by Google

Die Verhältnisse der Umsätze mit Chinon (Kurvenbild Fig. 4) stimmen in beiden Reihen (2,2 mg und 4,4 mg Bakterienmaterial pro Ansatz) überein. Der Grund hierfür ist in der Gültigkeit des Enzym-Zeit-Gesetzes zu suchen (S. 37), da sowohl Donator als auch Acceptorkonzentrationen optimal sind.

Auf die Wiedergabe weiterer Vergleichsreihen mit den Kulturen II orl. und VI ac. soll aus Gründen der Raumersparnis verzichtet werden.

Aus dem Mitgeteilten geht bereits mit aller Deutlichkeit hervor, daß das Verhältnis der Umsätze zweier Acceptoren an einem Donator für einen anderen Donator nicht von der gleichen Größe ist, ganz im Sinne der obigen Ausführungen.

II. Die Abhängigkeit der Dehydrierungsgeschwindigkeit von Donator- und Acceptorkonzentration.

Die beste Vorstellung vom Wirkungsmechanismus eines Enzyms gegenüber einem bestimmten Substrat wird bekanntlich durch die Annahme vermittelt, daß Enzym und Substrat zu einer lockeren Additionsverbindung zusammentreten, deren Zerfall unter Rückbildung von freiem Enzym zu den Umsetzungsprodukten der durch eben jenes Enzym eingeleiteten enzymatischen Reaktion führt. L. Michaelis und M. L. Menten[1]) haben nun unter Voraussetzung der Gültigkeit der Massenwirkung gezeigt, daß die Beziehung zwischen Enzym und Substrat durch das Gleichgewicht $\frac{[E] \cdot [S]}{[ES]} = k$ geregelt wird. k ist die Dissoziationskonstante dieses Enzym-Substrat-Gleichgewichtes; ihr reziproker Wert heißt Affinitätskonstante. Unter der Voraussetzung, daß die Bildung der Enzym-Substrat-Verbindung außerordentlich rasch verläuft, ist die Geschwindigkeit des enzymatischen Vorgangs bestimmt durch die Art der Zusammensetzung, die Konzentration und die Zerfallsgeschwindigkeit der Enzym-Substrat-Verbindung. Die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes als Voraussetzung anzunehmen, ist nicht ohne weiteres gestattet. Die an den kolloidalen Enzymteilchen mit den Substratmolekülen vor sich gehende lose Vereinigung wird wahrscheinlich viel eher

[1]) A. a. O.

Digitized by Google

auf Grund eines Adsorptionsvorganges geregelt. Wie D. J. Hitchcock[1]) gezeigt hat, führt diese Vorstellung unter Zugrundelegung der Langmuirschen Adsorptionsgleichung ebenfalls zur Massenwirkungsbeziehung. Die experimentell ermittelte Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Substratkonzentration wird zweckmäßig in den sog. Aktivitäts-p_S-Kurven dargestellt. Derartige Kurven, die die Form einer Dissoziationsrestkurve haben, sind zur Charakterisierung eines Enzyms ausgezeichnet geeignet, sie gestatten nämlich auch ohne Kenntnis der Enzymmenge, die Affinitätskonstante auf graphischem Wege zu ermitteln.

Es war in den nachfolgenden Versuchen beabsichtigt, die Abhängigkeit der Geschwindigkeit des durch die Essigbakteriendehydrase bewirkten Wasserstofftransports von der Konzentration der verschiedenen Donatoren und von der Konzentration der beiden Acceptoren Chinon und Sauerstoff kennenzulernen und zu prüfen, wie weit sich die gewonnenen Befunde in die oben erwähnten für Enzymreaktionen gültigen Vorstellungen einfügen lassen. Insbesondere wegen des außerordentlich hohen Wirkungsgrades des Chinons als Acceptor durfte man hoffen, tatsächlich den eigentlichen chemischen Vorgang am Enzym messend verfolgen zu können. Diese Vermutung hat sich in den Versuchsergebnissen durchaus bestätigt. Es gelingt sowohl bei *Variation der Acceptor-* wie *der Donatorkonzentration* am *System Donator-Dehydrase-Acceptor* jene Beziehungen experimentell zu ermitteln, wie sie sich aus den Vorstellungen von Michaelis und Menten und Kuhn ergeben und die daher auch in unserem Fall zur Aufstellung von Aktivitäts-p_S-Kurven, sowohl was den Donator als auch was den Acceptor anbelangt, geführt haben. Man gelangt einzig und allein auf Grund des experimentellen Materials ohne jede Hilfshypothese zu der Vorstellung, daß, weil sowohl die Acceptoren Sauerstoff und Chinon als auch die verschiedenen Donatoren ohne jede Behinderung durch die Zellmembran direkt zur Oberfläche des wirksamen Enzyms, der Dehydrase, Zutritt haben, die Geschwindigkeit des enzymati-

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 2870 (1926).

Digitized by Google

schen Vorgangs geregelt wird durch die Konzentration, Art der Zusammensetzung und Zerfallsgeschwindigkeit des *Komplexes*: *Donator—Enzym—Acceptor*.

Daß Chinon von der Bakterienzelle außerordentlich leicht aufgenommen wird, ließ sich bei der Sedimentierung von Bakterien aus Chinonlösung an deren Gelbfärbung feststellen, wobei allerdings schon wegen der benutzten geringen Bakterienmenge die adsorbierte Chinonmenge sehr gering war. Eine Bestimmung der adsorbierten Chinonmenge mußte aus diesem Grunde unterbleiben. Es ist vorauszusehen, daß sowohl die Acceptoren als auch die Donatoren auch an solchen Stellen des Zelleibes adsorbiert werden, die für die Dehydrierung ohne Bedeutung sind. Die außerordentlich geringe Zellmenge in den Versuchen bringt es aber mit sich, daß deswegen kein merklicher Fehler in die nachfolgenden reaktionskinetischen Betrachtungen eingeht. Man wird viel eher den Adsorptionsvorgang des Chinons an der Zelle insgesamt geradezu mit dem Adsorptionsvorgang des Chinons am wirksamen Enzym identifizieren dürfen.

In den hierher gehörenden Versuchen wurde die Reaktionsgeschwindigkeit aus dem Verbrauch des Acceptors ermittelt, der den Donatorverbrauch äquivalent ist.

Die Abhängigkeit der Dehydrierungsgeschwindigkeit von der Donatorkonzentration innerhalb bestimmter Grenzen ist eine notwendige Folgerung aus der Wielandschen Hypothese, die ja die Dehydrase als am Donatorwasserstoff einsetzendes wirksames Agens annimmt. Eine Abhängigkeit der Dehydrierungsreaktion von der Acceptorkonzentration ebenfalls innerhalb bestimmter Grenzen, wie sie nunmehr bei Chinon aufgefunden wurde, war von vornherein nicht zu erwarten. Das Zusammenwirken beider Faktoren schafft kompliziertere Verhältnisse als man sie bisher von hydrolysierenden Enzymen her kennt, wo stets nur eine Molekülart mit dem Enzym zur Enzym-Substrat-Verbindung zusammentritt. Es ergibt sich, daß die Dehydrase gleichzeitig sowohl mit dem Donator als auch mit dem Acceptor zu einem Enzym-Substrat-Komplex zusammentreten muß. Sie aktiviert einerseits den Wasserstoff des Donators, der, um reagieren zu können, auf den ebenfalls an der Enzymoberfläche adsorbierten Acceptor übertragen wird. Beim nachfolgenden Zerfall des Komplexes Donator-Enzym-Acceptor entsteht unter Rückbildung des Enzyms dehydrierter Donator und hydrierter Acceptor. Wenn man

Digitized by Google

annimmt, daß an der Dehydrase zwei verschiedene Affinitätsstellen für Donator und Acceptor vorhanden sind, bietet diese Vorstellung keine Schwierigkeit. Sie kann aber mit tatsächlicher Berechtigung zunächst nur auf Chinon angewandt werden, weil in diesem Fall eine Abhängigkeit der Dehydrierungsreaktion von der Acceptorkonzentration ermittelt wurde, während im zweiten untersuchten Fall, dem des Sauerstoffs, eine derartige Abhängigkeit nicht gefunden wurde, wenigstens nicht innerhalb des analytisch erfaßbaren Meßbereichs. Es bleiben hier außerdem verschiedene andere Möglichkeiten offen. Das Nächstliegende wäre jedoch, entsprechend den übersichtlicheren Verhältnissen bei Chinon, an eine außerordentlich hohe Affinität des zellverwandten Acceptors Sauerstoff zum Enzym zu denken.

Ein Punkt, der noch zu klären ist, ist folgender: Bei gleichzeitiger Gegenwart von Sauerstoff und Chinon in ungefähr optimaler Konzentration wirkt Chinon nahezu ausschließlich als Acceptor, während der Sauerstoffumsatz auf einen Bruchteil des normalen zurückgeht.[1]) Sauerstoff wird somit durch Chinon von der wirksamen Enzymoberfläche verdrängt. Nach obigem wäre aber die Affinität des Enzyms zu Sauerstoff wesentlich größer als zu Chinon. Die Affinitätskonstante $f = \frac{[ES]}{[E]\cdot[S]}$ hätte für Sauerstoff einen zahlenmäßig wesentlich höheren Wert als für Chinon. Das besagt, daß bei gleichen im einzelnen für Chinon noch nicht optimalen Konzentrationen in zwei verschiedenen Ansätzen Sauerstoff mehr Affinitätsstellen der wirksamen Enzymoberfläche besetzt hält als Chinon. Chinon hat aber infolge seines großen Moleküls eine größere räumliche Ausdehnung auf der Enzymoberfläche als Sauerstoff. Wenn Sauerstoff und Chinon um die ihnen zustehenden Affinitätsstellen auf der Enzymoberfläche konkurrieren, wird Chinon trotz seiner geringen Affinität zum Enzym aber infolge seiner größeren Flächenbedeckung bevorzugt reagieren.

Wenn man, wie es in den nachfolgenden Versuchen geschehen ist, bei den in den einzelnen Vergleichsreihen kon-

[1]) A. a. O. S. 118.

Digitized by Google

stanten Acceptorkonzentrationen, die sich von sehr geringen bis zu solchen beträchtlich über dem optimalen Schwellenwert befindlichen erstreckten, die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den wechselnden Donatorkonzentrationen bestimmt und umgekehrt bei in den einzelnen Versuchsreihen konstanten Donatorkonzentrationen, die ebenfalls weit über den optimalen Donatorkonzentrationsbereich hinausgingen, die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Chinonkonzentration bestimmt, dann zeigt sich, daß weder bei außerordentlich hohen Acceptorkonzentrationen, noch bei ebenfalls mehr als optimalen Donatorkonzentrationen eine Verlangsamung der enzymatischen Reaktion eintritt. Daraus ist zu schließen, daß eine gegenseitige Beeinflussung der beiden Arten von Reaktionsteilnehmern an der Enzymoberfläche nicht statthat, daß insbesondere eine Verdrängung des einen durch den anderen nicht in Frage kommt. In den Konzentrationsgebieten beider, wo bei bestimmter Enzymmenge eine Abhängigkeit der Geschwindigkeit der enzymatischen Reaktion beobachtet wurde, bewirkte eine Erhöhung der Konzentrationen des einen oder des anderen Reaktionsteilnehmers oder beider zugleich eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und ihre Erniedrigung deren Verringerung.

Versuche mit Acetonbakterien.

Da sich wirksame Bakterienpreßsäfte aus Essigbakterien nicht gewinnen lassen, wäre man zum mindesten genötigt gewesen, Acetondauerpräparate von E. B. zu benutzen. Deren geringes Säuerungsvermögen war jedoch bereits von E. Buchner[1]) und R. Gaunt festgestellt worden. Um Umsätze zu erhalten, wie sie für die Versuche notwendig erschienen, wurden von vornherein lebende sog. „ruhende Bakterien" benutzt.

Über die geringfügigen durch Acetondauerbakterien bewirkten Umsätze geben nachfolgende Versuche Aufschluß.

Das Bakterienpräparat wurde nach den Angaben von J. Meisenheimer[2]) aus dem Kulturmaterial XIII orl. dargestellt. 8 mg frische Bakterien (Trockensubstanz) lieferten nach der Acetonbehandlung 5,8 mg Acetonpräparat, wobei geringe Verluste an Material nicht vermieden werden konnten.

---

[1]) A. **349**, 140 (1906).

[2]) Handbuch der biol. Arbeitsmethoden, Abt. IV, H. 1, S. 316 (1925).

Digitized by Google

Versuch in Barcroftrohren. Vier Rohre, eine Kontrolle. Temp. 30,00°.

	I	II	III	IV
Aceton-Bakterien	5,8 mg		5,8 mg	1 ccm Susp. (= 8,0 mg)
$^m/_5$-Aceton-Puffer	1		1	1
Wasser	8		9	8
$^m/_1$-Alkohol	1		—	1

Ohne Toluolzusatz. Nach 14 Stunden waren in I 14 cmm, in II 15 cmm O_2 verbraucht. In III war ebenso wie in der Kontrolle kein Ausschlag wahrzunehmen. IV nahm pro Stunde 840 cmm O_2 auf.

Gleichzeitig wurde die *Methylenblau-Entfärbung* geprüft. Es waren drei Rohre mit frischer Suspension (1 ccm = 8,0 mg) und $^m/_{10}$-Alkohol, drei Rohre mit je 5,8 mg Acetonbakterien und $^m/_{10}$-Alkohol, drei Rohre mit Acetonbakterien ohne Alkohol. Ansätze $^m/_{50}$ gepuffert wie üblich. Die MB-Menge betrug jedoch nur 0,1 mg pro Röhre. In den drei Rohren mit frischen Bakterien betrug die Entfärbungszeit 42, 42, 42 Minuten mit bemerkenswert langer Abklingungsperiode. Bei den Rohren mit Acetonbakterien und Alkohol wurden 240, 240, 245 Minuten Entfärbungszeit festgestellt[1]), die drei Rohre ohne Alkohol waren nach 30 Stunden noch nicht entfärbt.

Ein Kolben mit Bierwürze, der mit dem Präparat unter Wahrung der Sterilität angeimpft war, zeigte nach 8 Tagen Involutionsformen von Essigbakterien. Desgleichen ergab der Inhalt der Röhre I vom Barcroftversuch, der *nach* Beendigung des Versuchs in sterilisierte mit 4 Proc. Alkohol versetzte Bierwürze gegeben wurde, Bewuchs von Essigbakterien. Es waren also im Präparat noch lebende Essigbakterien vorhanden, die sich vermutlich infolge Klümpchenbildung der Acetonbehandlung entzogen hatten. Die Acetonbehandlung wurde daher auf dieselbe Art und Weise mit größter Vorsicht zweimal hintereinander mit anderem Bakterienmaterial XIII orl. ausgeführt. Das erhaltene Präparat zeigte weder in Agar-Impfröhrchen noch in flüssiger Bierwürze mit oder ohne Alkohol sichtbares Wachstum. Die Versuchsergebnisse mit diesem Präparat stehen mit den beschriebenen in Einklang.[2]) Barcroftansätze mit $^m/_{10}$-Aldehyd gaben keinen Ausschlag.

---

[1]) 0,1 mg MB entspricht 0,0038 mg oder 2,7 cmm Sauerstoff. Diese Sauerstoffmenge entspricht also dem MB-Umsatz in 4 Stunden. Für 14 Stunden errechnen sich rund 10 cmm Sauerstoff. Es ist hier die bemerkenswerte Tatsache zu registrieren, *daß bei der Zerstörung der Zellstruktur sich MB- und O_2-Umsatz nahezu entsprechen.*

[2]) Danach verbrauchten 100 g Acetonbakterien pro Stunde 16 bis 17 ccm O_2; als Maximum des O_2-Verbrauchs errechneten sich nach den Angaben E. Buchners (a. a. O.) über die gebildete Essigsäure rund 20 ccm.

Digitized by Google

Da die beschriebenen Versuche ohne Toluolzusatz ausgeführt waren, erscheint eine Infektion nicht ausgeschlossen.

Versuch mit Toluolzusatz. Je zwei Gefäße mit $^{m}/_{10}$-Aldehyd, zwei mit $^{m}/_{10}$-Alkohol, zwei ohne Donator. Jeweils 40 mg eines vorschriftsmäßig dargestellten Acetonpräparats (XVIII orl.). Jeder der wie üblich gepufferten Ansätze erhielt 0,5 ccm Toluol. Temp. 29,7°.

Nach 16 Stunden zeigten nur die Alkoholzusätze einen geringen Sauerstoffverbrauch und zwar 30 und 39 cmm O_2. Somit besteht zwischen diesem und den bisher beschriebenen Versuchen kein wesentlicher Unterschied. 48 mg frische Bakterien entsprechend 40 mg Acetonpräparat verbrauchen mit Alkohol als Donator pro Stunde rund 3 ccm O_2.

Diese Versuche zeigen zur Genüge, daß das Arbeiten mit Acetonbakterien zu kinetischen Messungen aussichtslos ist.

Das System Alkohol—Dehydrase—Chinon.

Die Alkoholdehydrierung durch Sauerstoff bei Gegenwart von Essigbakterien verläuft, wie schon mehrfach gezeigt wurde, in zwei Stufen: vom Alkohol zum Aldehyd, vom Aldehyd zur Essigsäure. Der Grad, bis zu welchem der intermediär gebildete Aldehyd in Essigsäure übergeführt wird, wird davon abhängen, in welchem Maße der Aldehyd mit dem Alkohol erfolgreich um die für den Donator in Frage kommenden Affinitätsstellen konkurrieren kann. Es ist ohne weiteres einzusehen, daß die Affinität des Aldehyds außerordentlich viel größer sein muß als die des Alkohols, wenn bei einem großen Verhältnis Alkohol : Aldehyd, wie es sich vor allem zu Beginn der Alkoholdehydrierung einstellt und das sich nur bei Aldehydansammlung wesentlich verkleinert, Aldehyd gegenüber Alkohol überhaupt zum Zugriff gelangen soll. Man wird aus diesen Verhältnissen heraus erwarten dürfen, daß beim Ersatz des Acceptors Sauerstoff durch Chinon das Ergebnis der Dehydrierung hinsichtlich der Dehydrierungsprodukte ein, wenn auch nicht gleiches, so doch mindestens ähnliches wie bei der Sauerstoffdehydrierung sein muß. Es läßt sich nun tatsächlich zeigen, daß ähnliche prozentische Anteile der insgesamt verbrauchten Acceptoren

Digitized by Google

Sauerstoff bzw. Chinon für die beiden Stufen Alkohol-Aldehyd und Aldehyd-Essigsäure verbraucht werden. Dies wurde einerseits dadurch festgestellt, daß wie bisher üblich in Barcroftgefäßen der *Sauerstoffverbrauch* bestimmt wurde und zu bestimmten Zeiten die gebildete Essigsäure mit $^n/_{10}$-Natronlauge titriert wurde, andererseits ließ sich die *Säuerung bei Gegenwart von Chinon* und unter sorgfältigstem Ausschluß von Sauerstoff ebenfalls durch Titration bestimmen, nur wurde hier eine *bestimmte* Menge Chinon zur Umsetzung gebracht.

Im Sauerstoffversuch wurden vier Rohre mit dem üblichen Alkoholansatz benutzt; ein Ansatz blieb ohne Donator; ein Rohr diente als Kontrolle. VIII past. 3,9 mg Bakterienmasse pro ccm. Der Versuch wurde mit demselben Ergebnis ein zweites Mal ausgeführt. Versuchstag 17. 1. 29. Temp. 28,15°.

Ansätze:	I—IV	V	Min.	I	II	III	IV	V
Bakterien-Suspension	1	1	30	58	64	61	61	Kein Ausschlag
$^m/_5$-Acetat-Puffer p_H 5,6 . .	1	1	60	64	66	69	71	
			90	58	61	55	61	
$^m/_1$-Alkohol	1	—	120	59	63	58	62	
Wasser	7	8	150	50	53	59	58	

Nach insgesamt 210 Minuten wurden die Ansätze mit $^n/_{10}$-Lauge und Phenolphtalein titriert.

	I	II	III	IV	V
ccm $^n/_{10}$-NaOH	0,152	0,158	0,164	0,174	—
mg Essigsäure	0,91	0,95	0,98	1,04	—
O_2-Verbrauch in 210 Minuten . . .	405	430	425	440	—
O_2-Verbrauch Aldehyd ⟶ Essigsäure aus gebildeter E. S. berechnet . .	170	180	185	195	—
Proc. des Gesamtsauerstoffverbrauchs	42	42	43	44	—

Es werden also im Durchschnitt 43 Proc. des verbrauchten Sauerstoffs für die Stufe Aldehyd-Essigsäure benötigt. 57 Proc. dienen für die Oxydation des Alkohols bis zur Aldehydstufe. Da sich somit Aldehyd ansammelt, war die Fuchsinprobe mit allen Inhalten positiv.

Mit denselben Bakterien wurde die Dehydrierung bei Gegenwart von Chinon bestimmt.

Es waren zwei Versuchsreihen zu je vier gleichen Ansätzen folgender Zusammensetzung: 50 ccm Chinonlösung (enthaltend 43,2 mg Chinon), 10 ccm $^m/_1$-Alkohol, 10 ccm $^m/_5$-Acetat-Puffer, p_H 5,6, 25 ccm Wasser und 5 ccm Bakterien-Suspension (= 19,5 mg), welch letztere am Schluß in den sorgfältig mit Stickstoff ausgespülten Reaktions-

Digitized by Google

kolben vermittelst eines Hahntrichters gegeben wurde. Versuchstage: 17. 1. 29 und 18./19. 1. 29. Temp. 28,0°. Von diesen acht gleichen Ansätzen wurde bei einem — wie bei den Kinetikmessungen üblich — durch sechs Einzeltitrationen die Chinonabnahme bestimmt. Es zeigt sich, daß nach längstens 7 Stunden kein Chinon mehr vorhanden ist. Von den restlichen sieben Ansätzen wurden vier nach dieser Zeit nach Zugabe von fünf Tropfen Bromthymolphtaleinlösung mit $^1/_{10}$ n-Natronlauge titriert. Es wurden folgende Säuerungszunahmen gefunden: entsprechend in I 1,33, in II 1,29, in III 1,24, in IV 1,32 ccm $^1/_{10}$ n-Natronlauge, die auf Rechnung der neugebildeten Essigsäure zu setzen sind. Vorher war festgestellt worden, daß die phenolischen Hydroxylgruppen des Hydrochinons bei der Titration von Carboxylgruppen mit $^1/_{10}$n-Natronlauge und Bromthymolphtalein als Indicator nicht stören.[1])

Zur Kontrolle wurden die drei übrigen Chinonansätze mit je 10 ccm $^n/_{10}$-Salzsäure versetzt und nunmehr mit $^n/_{10}$-Natronlauge und Bromthymolphtalein zurücktitriert. Es ergab sich eine Säuerungszunahme entsprechend 1,37, 1,33, 1,29 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge, im Mittel aus sieben Versuchen also 1,31 ccm $^n/_{10}$-Essigsäure bzw. 7,86 mg Essigsäure. Zur Bildung von 7,86 mg Essigsäure aus der Aldehydstufe sind 14,2 mg Chinon notwendig. Also wurden 33 Proc. des Acceptors Chinon für die Dehydrierung von Aldehyd zu Essigsäure, 67 Proc. zur Dehydrierung des Alkohols bis zur Aldehydstufe benutzt.

Um einen Einblick in den Wirkungsmechanismus der Dehydrase beim Dehydrierungsprozeß zu gewinnen, war es das Nächstliegende, die Konzentrationsabhängigkeit der Dehydrierung des Alkohols durch Chinon zu studieren. Weil jedoch hier Alkohol und der aus ihm entstehende Aldehyd als Donatoren wirken können, werden sich in den Kurven, die die Chinonabnahme bei bestimmter Donator- und Acceptorkonzentration angeben, die Konzentrationen dieser beiden Donatoren auswirken. Sie sind daher nicht in dem Maße geeignet, exakte Vorstellungen über die enzymatische Reaktion zu vermitteln wie Kurven, die, wie die später zu beschreibenden, unter Verwendung von Donatoren erhalten worden sind, deren um zwei Wasserstoffatome ärmeres erstes und einziges

[1]) K. Josephson, A. 467, 228 (1928).

Digitized by Google

Dehydrierungsprodukt für die Dehydrase weiterhin unangreifbar bleibt. Als derartige Donatoren eignen sich Aldehyd und Isopropylalkohol, die in Essigsäure bzw. Aceton verwandelt werden.

Die in Fig. 5 dargestellten Kurven wurden aus Versuchen, die im Verlauf von zehn Tagen (5. 12. 28—14. 12. 28)

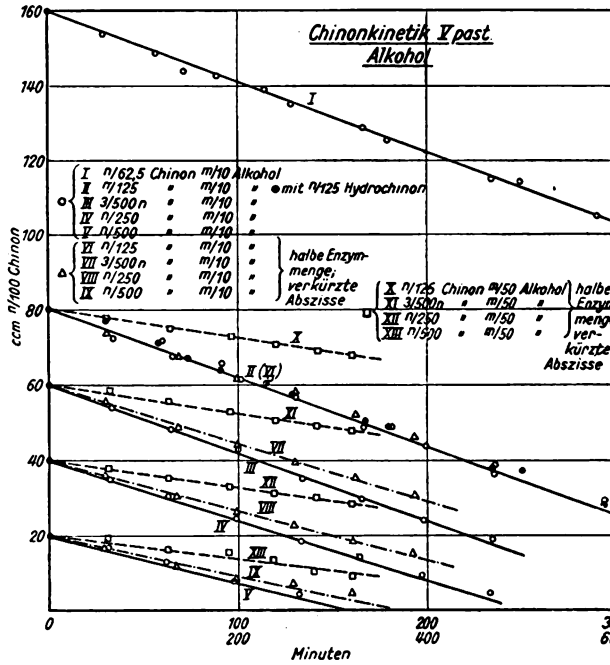

Chinonkinetik V past.
Alkohol
ccm n/100 Chinon
Minuten
I n/62,5 Chinon m/10 Alkohol
II n/125 " m/10 " mit n/125 Hydrochinon
III 3/500n " m/10 "
IV n/250 " m/10 "
V n/500 " m/10 "
VI n/125 " m/10 "
VII 3/500n " m/10 "
VIII n/250 " m/10 "
IX n/500 " m/10 "
halbe Enzymmenge; verkürzte Abszisse
X n/125 Chinon n/50 Alkohol
XI 3/500n " m/50 "
XII n/250 " m/50 "
XIII n/500 " m/50 "
halbe Enzymmenge verkürzte Abszisse

Fig. 5.

ausgeführt worden waren, unter Verwendung von Alkohol als Donatorsubstanz erhalten. Zunächst erschien es wünschenswert, bei (für eine bestimmte Enzymmenge) optimaler Donatorkonzentration ($^{m}/_{10}$-Alkohol) zu arbeiten und die Abhängigkeit von der Acceptor-(Chinon)-Konzentration kennenzulernen.

Die Ansätze sind die gewöhnlichen zu 100 ccm, $^{m}/_{40}$ an Acetatpuffer p_H 5,6 und mit 2 ccm Bakteriensuspension (= 5,4 mg Trockensubstanz) V past., die zum Zeitpunkt des Versuchsbeginns zugegeben wurden. Die Reaktionsflüssigkeit befand sich unter Stickstoff. Von Zeit zu Zeit wurden Proben zu 10 ccm entnommen und wie früher be-

Digitized by Google

schrieben das restliche Chinon nach Valeur unter Verwendung von $^n/_{10}$-Thiosulfat aus der Mikrobürette bestimmt. Die Chinonkonzentrationen sind an den Kurven selbst vermerkt. Es ist bemerkenswert, daß die einzelnen Kurven in ihrem größeren Teil praktisch linear verlaufen, selbst in Gebieten, wo sie untereinander eine Abhängigkeit von der Acceptorkonzentration aufweisen. Diese Erscheinung ist nicht einzigartig, ist in gleicher Weise vielmehr u. a. bei den Lipasen[1]) beobachtet worden. Sie wird bei Enzymen mit hoher Affinität angetroffen, und in diesem Sinne soll sie auch hier aufgefaßt werden. Kurve I wurde zweimal, Kurve II dreimal, die Kurven III, IV und V je einmal bestimmt. Eine Abhängigkeit von der Konzentration des Acceptors ist deutlich erkennbar. Um festzustellen, ob das entstandene Hydrochinon irgendwie hemmend auf den Dehydrierungsvorgang wirkt, war in zwei Ansätzen, wie sie zu der Kurve II führten, Hydrochinon gegeben worden in einer der Chinonumfangskonzentration entsprechenden Menge. Es zeigte sich kein Einfluß. Die entsprechenden Kurvenpunkte liegen alle auf der Kurve I. Die Kurven VI—XIII sind in Versuchen mit der halben Enzymmenge gefunden worden (2,7 mg Bakterientrockensubstanz). Die Abszisse ist in diesem Falle zum Zwecke des Vergleichs dieser Kurven mit den Kurven I—V auf den halben Maßstab reduziert. VII, VIII und IX waren bei $^m/_{10}$, X, XI, XII und XIII bei $^m/_{50}$-Alkohol gewonnen worden. Falls das Enzym-Zeit-Gesetz Gültigkeit besitzt, ist zu erwarten, daß in optimalen Acceptor- und Donatorkonzentrationsbereichen die Kurven, die mit verschiedenen Enzymmengen ermittelt wurden, infolge der einseitigen Maßstabverkürzung zusammenfallen. Das trifft für die Kurven II und VI zu. Dieser Befund wurde bereits früher in mehreren anderen Fällen gemacht, vgl. S. 26 (Fig. 4). Die Donatorverhältnisse waren hier in einem Fall (Acetaldehyd) eindeutig. Anscheinend wegen der oben erwähnten komplizierten Donatorverhältnisse zeigt sich eigenartigerweise, daß bei Acceptorkonzentrationen unterhalb der optimalen bei halber Enzymmenge (VII, VIII, IX) die Reaktionsgeschwindigkeiten um mehr als die Hälfte geringer sind als bei doppelter Enzymmenge, während auf Grund des Enzym-Substrat-Gleichgewichts gerade das Umgekehrte, eine Reaktionsgeschwindigkeit, die mehr als halb so groß ist, zu erwarten wäre. Die erwähnten Kurven dienten daher zunächst nur zur Orientierung. Die Kurven X—XIII entsprechen den Kurven VI bis IX, sind jedoch bei einer Alkoholkonzentration, die beträchtlich unter der optimalen liegt ($^m/_{50}$), aufgenommen. Die Abhängigkeit von der Alkoholkonzentration tritt in diesem Bereiche außerordentlich stark in Erscheinung.

Das System Aldehyd-Dehydrase-Chinon.

Die erwähnte Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Donator- und Acceptorkonzentration zeigt sich er-

[1]) R. Willstätter, R. Kuhn und E. Bamann, B. 61, 886 (1928).

Digitized by Google

wartungsgemäß auch, wenn Aldehyd als Donator benutzt wird. In diesem Fall war es möglich, die Abhängigkeit der Dehydrierungsgeschwindigkeit von Donator- und Acceptorkonzentration in Form von Aktivitäts-p_S-Kurven festzulegen. Da sich in den beschriebenen und noch zu beschreibenden Fällen zeigte, daß eine Erhöhung sowohl der Donatorkonzentration auf das Mehrfache der in einem bestimmten Fall optimalen, als auch der Acceptorkonzentration auf das Zwei- bis Dreifache der optimalen keine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber der bei eben diesen optimalen Konzentrationen aufgefundenen aufweist, ist man zu der Annahme berechtigt, daß auch in den niederen noch nicht optimalen Konzentrationsbereichen sich Acceptor und Donator nicht merklich beeinflussen, vor allem sich nicht an der Enzymoberfläche gegenseitig verdrängen. Die Annahme von *zwei Affinitätsstellen* am Enzym, je eine für den Donator und für den Acceptor, bleibt die grundsätzliche Voraussetzung für die aus den nachfolgenden Untersuchungen gezogenen Folgerungen.

Im System Donator-Dehydrase-Acceptor müssen folgende Enzym-Substrat-Gleichgewichte vorhanden sein:

$$\text{I} \quad \frac{[D] \cdot [E]}{[DE]} = k_1 \qquad \text{II} \quad \frac{[DE] \cdot [A]}{[DEA]} = k_2$$

$$\text{III} \quad \frac{[E] \cdot [A]}{[EA]} = k_3 \qquad \text{IV} \quad \frac{[EA] \cdot [D]}{[DEA]} = k_4 \ ,$$

wobei $[D]$ und $[A]$ die Donator- bzw. Acceptorkonzentrationen bedeuten, $[DE]$ bzw. $[EA]$ die Konzentrationen von Verbindungen des Enzyms mit dem Donator bzw. dem Acceptor und $[DEA]$ die Konzentration des für die Dehydrierungsreaktion verantwortlichen Enzym-Substratkomplexes entstanden aus Donator, Enzym und Acceptor, dessen Zerfallsgeschwindigkeit und Konzentration, sowie die Art seiner Zusammensetzung das Maß der Dehydrierung, nämlich die Geschwindigkeit einer Dehydrierungsreaktion, bestimmen.

Aus obigem ergibt sich:

$$k_1 \cdot k_2 = k_3 \cdot k_4 = \frac{[D] \cdot [E] \cdot [A]}{[DEA]} = K \ ,$$

d. h. die Konzentration des Donator-Enzym-Acceptor-Kom-

Digitized by Google

plexes und damit bis zu einem gewissen Grade die Reaktionsgeschwindigkeit ist abhängig von der Donatorkonzentration, der Acceptorkonzentration und der Enzymmenge. Die Affinitätskonstante f als reziproker Wert der Dissoziationskonstanten k des Enzym-Substrat-Gleichgewichts $\frac{[E].[S]}{[ES]} = k = \frac{1}{f}$ ist nach L. Michaelis[1]) auch ohne Kenntnis der Enzymmenge auf Grund experimenteller Ergebnisse zu ermitteln. Die logarithmierte Größe der Dissoziationskonstanten ergibt sich als Abszissenwert des Wendepunkts der Aktivitäts-p_S-Kurve aus deren graphischer Darstellung.

Im vorliegenden Fall sind nur die Affinitätskonstanten, die die Affinitäten einerseits des Dehydrase-Acceptor-Komplexes zum Donator, andererseits des Dehydrase-Donator-Komplexes zum Acceptor kennzeichnen, zu ermitteln. Sie gehen aus den Gleichgewichten II und IV hervor, die in ihrem Nenner die Konzentration der Donator-Dehydrase-Acceptorverbindung enthalten, deren Zerfallsgeschwindigkeit und Konzentration den Verlauf der durch Chinontitration zu ermittelnden Reaktionskurven bestimmt. Diese Gleichgewichte II und IV sind aber voneinander und von den Gleichgewichten I und III abhängig. Wenn man aber bei im übrigen konstanten Enzymmengen die Donatorkonzentration mindestens optimal wählt, werden diese Gleichgewichte unabhängig von der Konzentration des Donators. Damit sind aber die Voraussetzungen gegeben, um die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Acceptorkonzentration bei konstanter Konzentration des Enzym-Donatorkomplexes experimentell bestimmen zu können die zur graphischen Ermittlung der betreffenden Affinitätskonstante führt. Das umgekehrte Verfahren: mindestens optimale Acceptorkonzentration und Variation der Donatorkonzentration führt schließlich zur Ermittlung der Affinitätskonstanten, die die Affinität des Enzym-Acceptorkomplexes zum Donator charakterisiert. Die Kurven I—VII (Fig. 6) zeigen die Abhängigkeit der Dehydrierungsgeschwindigkeit bei konstanter optimaler Donatorkonzentration ($^m/_{10}$-Aldehyd) von der Acceptorkonzentration. Sie ist erheblich. I, VIII bis

[1]) A. a. O.

Digitized by Google

XI geben die Abhängigkeit der Dehydrierungsgeschwindigkeit bei optimaler Acceptorkonzentration ($^n/_{62,5}$-Chinon) von der Donatorkonzentration wieder. Diese letztere Abhängigkeit ist außerordentlich gering im Vergleich zu der bei Alkohol (Fig. 5) gefundenen. Da, wie bereits gezeigt wurde (s. S. 34), die Alkoholdehydrierung durch Chinon bei Gegenwart von Essigbakterien beträchtliche Mengen intermediär gebildeten und zunächst nur in sehr geringen Mengen vorhandenen Aldehyd erfaßt und in Essigsäure überführt, was angenähert in einem Ausmaße geschieht, wie es bei Verwendung von Sauerstoff als Acceptor beobachtet wird, ist in dieser im Verhältnis zu Alkohol sehr geringen Konzentrationsabhängigkeit, mit anderen Worten in seiner außerordentlich hohen Affinität zum Enzym, die Hauptursache zu erblicken, daß sich im Gärprozeß kein Aldehyd ansammelt.

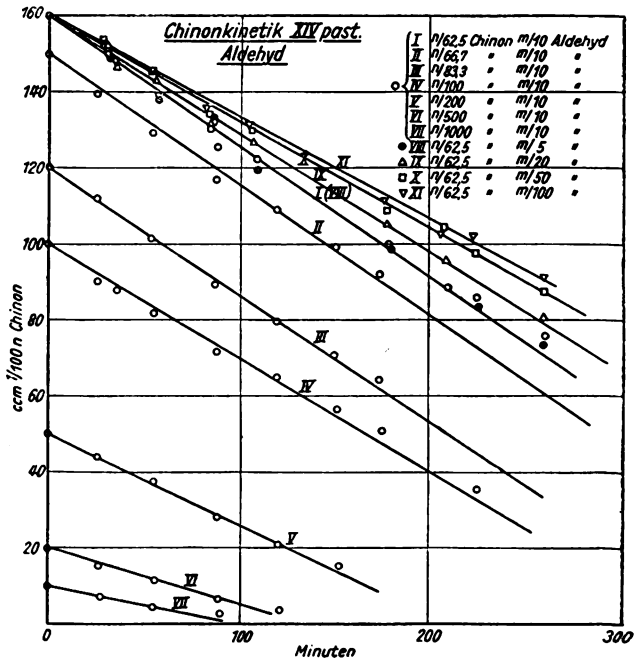


Fig. 6.

Die benutzten Versuchsansätze betrugen je 100 ccm. Die üblichen Einzeltitrationen wurden ohne Abschleudern vorgenommen, jedoch

Digitized by Google

befanden sich die Kolben während der Dauer der Jodabscheidung in Eis, da Aldehyd leicht etwas Jod verbraucht. In jedem Ansatz befand sich 1 ccm Bakteriensuspension der Kultur XIV past. (1 ccm = 3,2 mg).

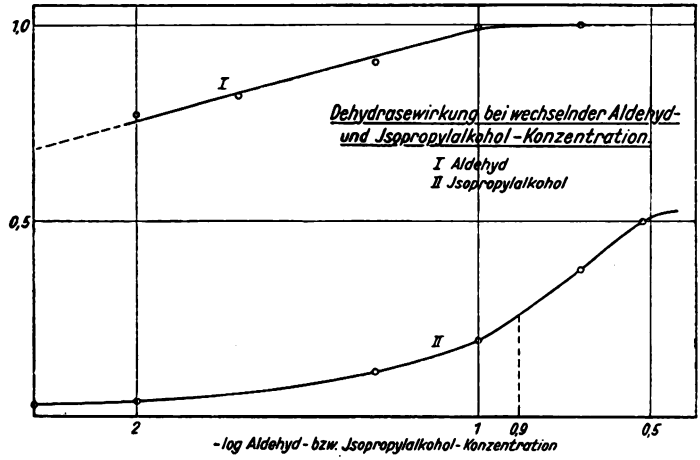


Fig. 7.

Temp. 28,7°. Versuchstage 4., 5. und 6. 2. 1929. Die entsprechenden Aktivitäts-ps-Kurven sind in Fig. 7 und 8 wiedergegeben, gleichzeitig zum Vergleich die mit Isopropyl-Alkohol als Donator am selben Material

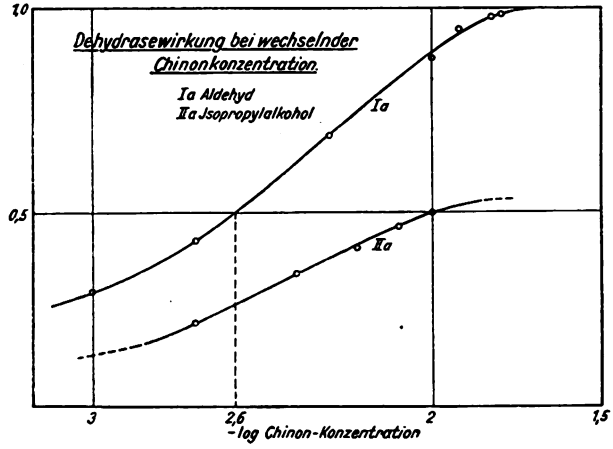


Fig. 8.

erhaltenen Kurven (s. nächster Abschnitt), wobei, wie üblich, die Abszisse den negativen Logarithmus der Substratkonzentration (Aldehyd-

Digitized by Google

bzw. Chinonkonz.) angibt, während die Ordinaten der Kurvenpunkte der beiden Kurven (I bzw. Ia) den Chinonumsätzen in gleichen Zeiten entsprechen. Entsprechend dem Maßstab der Fig. 6 sind als Ordinaten die Umsätze nach 300 Minuten zur Darstellung gewählt worden.

Die Dissoziations- und Affinitätskonstanten sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Kurve	Bakterienzucht	System	k	f
I	XIV past.	Aldehyd-	0,001	1000
Ia	,,	Dehydrase-Chinon	0,0025	400
II	,,	Isopropylalkohol-	0,125	8
IIa	,,	Dehydrase-Chinon	0,0025	400

Das Verhältnis der Zerfallsgeschwindigkeiten der beiden Donator-Dehydrase-Acceptorkomplexe entspricht dem Verhältnis der größten Ordinaten in Fig. 7 und 8. Danach zerfällt der Komplex Aldehyd-Dehydrase-Chinon rund doppelt so rasch wie der Komplex Isopropylalkohol-Dehydrase-Chinon.

Das System Isopropyl-Alkohol-Dehydrase-Chinon im Vergleich zum System Aldehyd-Dehydrase-Chinon.

Alle vier verwendeten Bakteriensorten dehydrieren Isopropylalkohol zu Aceton. Diese Reaktion schien für Affinitätsmessungen ausgezeichnet geeignet. Zuvor war es jedoch notwendig, darüber Klarheit zu schaffen, ob das entstehende Aceton nicht weiterhin als Donator sich betätigen konnte. Daß dies nicht der Fall ist, zeigten Versuche in Barcroftmanometern, in denen die Restoxydation ohne Donator, die Oxydation von Isopropylalkohol und die eventuell mögliche Oxydation von Aceton mit der Bakterienzucht XIV past., die zu den vorausgehenden und zu den ersten Reihen der nachfolgend beschriebenen Affinitätsmessungen benutzt wurde, unter Verwendung der üblichen Ansätze ($^{m}/_{10}$-Donator) untersucht wurde.

Die Bakterien waren frisch geerntet. Im Ansatz ohne Donator betrug die Restoxydation für 6,4 mg Bakterien 51—52 cmm pro Stunde. Genau derselbe Sauerstoffverbrauch zeigte sich im Ansatz mit $^{m}/_{10}$-

Digitized by Google

Aceton nach der zweiten Stunde, während in der ersten Stunde der Sauerstoffverbrauch etwa 2—3 mal größer war. Ähnliches konnte in einem anderen Falle beobachtet werden (S. 64). Die Ursache für diese Erscheinung ist nicht leicht zu erklären. Sie ist weitaus schwächer bei gealterten Bakterien, wie sie zu nachfolgenden Versuchen benutzt werden. Es könnte sich möglicherweise um eine durch Aceton bewirkte kurzfristige Beschleunigung der Oxydation der zelleigenen Donatorstoffe handeln. Der Ansatz mit $^{m}/_{10}$-Isopropylalkohol verbrauchte pro Stunde 1200—1300 cmm O_2.

Isopropylalkohol wird somit ohne wesentliche Nebenreaktionen zu Aceton dehydriert.

Der zu den Affinitätsmessungen des vorigen Kapitels benutzte Bakterienstamm XIV past. war derselbe wie der bei vorliegenden Versuchen. Damit wurde es möglich mit derselben Dehydrase die Affinitäten im System Aldehyd-Dehydrase-Chinon und im System Isopropylalkohol-Dehydrase-Chinon durch graphische Ermittlung der Affinitätskonstanten zu vergleichen. Wie üblich wurden Ansätze von 100 ccm hergestellt, die 6,4 mg Bakterien enthielten (die doppelte Menge wie in obigen Versuchen). Temp. 28,67°. Versuchstage: 11., 12., 13. 2. 29. Die Bakterien waren etwa 2 Wochen alt. Chinon- und Isopropylalkoholkonzentrationen sind an den den einzelnen Ansätzen entsprechenden Reaktionskurven der Fig. 9 vermerkt. Der Kurvenverlauf ist in der Hauptsache ebenfalls linear. Die Kurven VIII—XII sind bei für die betreffende Enzymmenge praktisch optimaler Donatorkonzentration aufgenommen und zeigen die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Acceptorkonzentration, während XIII—XVI einschließlich VIII bei optimaler Acceptorkonzentration und variierte Donatorkonzentration aufgenommen sind. Es zeigt sich dabei, daß $^{m}/_{10}$ I. P. A. (I—VII) bei weitem noch nicht der optimalen Konzentration entspricht unter den Bedingungen der Versuchsansätze. Das ist verständlich, denn die Dehydrase hat Isopropylalkohol nicht zum normalen Substrat und daher wird ihre Affinität zu ihm nur klein sein. Diese geringe Affinität drückt sich aber in einer außerordentlich großen Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bis in hohe Donatorkonzentrationen hinein aus, wie es gefunden wurde.

Digitized by Google

Zur Ermittlung der Affinitätskonstanten, die mit denjenigen des vorigen Versuchs verglichen werden sollen, wurden

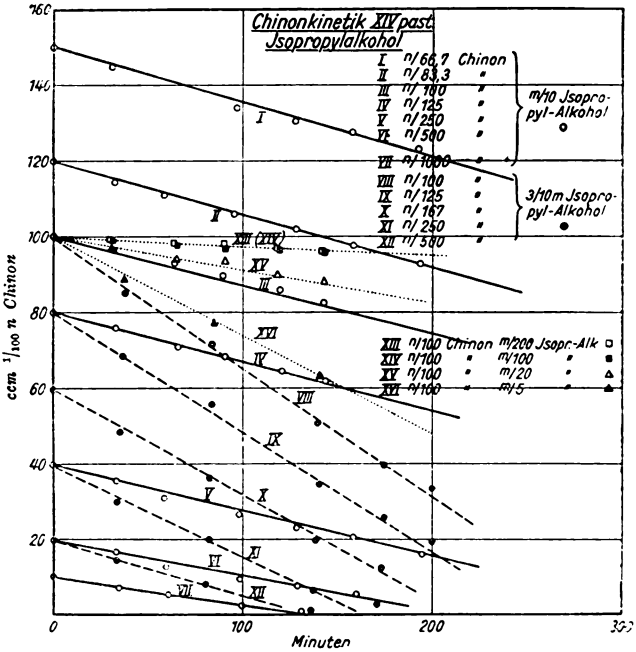


Fig. 9.

in Fig. 7 und 8 die beiden Aktivitäts-p_S-Kurven (II und IIa) dargestellt. Als Ordinaten wurden die Umsätze aus Fig. 9 nach 150 Min. entnommen.

Die Dissoziations- und Affinitätskonstanten ergeben sich aus Tab. 2 (S. 42). Danach ist die Affinität des Dehydrase-Chinon-Komplexes zu Aldehyd etwa 125mal größer als die zu Isopropylalkohol, während die beiden Donator-Dehydrase-Komplexe gegenüber Chinon innerhalb der Versuchsfehler etwa dieselbe Affinität aufweisen.

Das System Isopropylalkohol-Dehydrase-Chinon im Vergleich zum System Isopropylalkohol-Dehydrase-Sauerstoff.

Die Unabhängigkeit der Dehydrierungsgeschwindigkeit des Alkohols bei Gegenwart von Essigbakterien von der Sauer-

Digitized by Google

stoffkonzentration war bereits in früheren Versuchen auch auf Grund manometrischer Messungen festgestellt worden, wenigstens in Bereichen zwischen der Sauerstoffkonzentration bei Luftsättigung und derjenigen bei Sättigung mit reinem Sauerstoff. Der Kurvenverlauf bei den kinetischen Messungen war bis zuletzt durchaus linear, d. h. es lag eine Reaktion nullter Ordnung vor, während bei den kinetischen Messungen mit Chinon nach einem in der Hauptsache linearen Kurvenverlauf die Abhängigkeit von der Acceptorkonzentration sich bemerkbar machte, die Reaktion nullter Ordnung war in eine solche höherer Ordnung übergegangen. Indes zeigte sich, daß auch in dem Gebiet, wo die Kurven praktisch linear waren, eine Abhängigkeit von der Chinonkonzentration bestand. Die geraden Kurventeile waren zueinander geneigt. Diese Verhältnisse sind durch die in den beiden vorigen Kapiteln mitgeteilten Befunde hinreichend geklärt, indem nämlich damals für die benützten relativ hohen Enzymmengen zwar weitaus die Donatorkonzentration (Alkohol), jedoch nicht die Acceptorkonzentration optimal waren. Der Befund, daß im Abhängigkeitsbereich von der Acceptorkonzentration die Kurven, die ja in der Hauptsache linear verlaufen, in entsprechenden Teilen nicht zur Deckung gebracht werden können, ist nicht alleinstehend. Es wurde bereits erwähnt, daß bei Enzymen mit hoher Affinität zum Substrat derartige Erscheinungen auftreten. Um bei Sauerstoff die analogen Verhältnisse zu klären, d. h. um festzustellen, ob bis in sehr geringe Sauerstoffkonzentrationsbereiche hinab eine Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration — Neigung der linearen Kurven gegeneinander — aufzufinden war oder nicht, wurde, um direkt im Kurvenbild mit den Chinonkurven (Fig. 9) vergleichen zu können, in nur was den Acceptor anbelangt andersartigen, aber hinsichtlich der molaren Konzentrationen gleichartig zusammengesetzten Ansätzen in zahlreichen Einzelbestimmungen die Abnahme des Sauerstoffverbrauchs mit Isopropylalkohol als Donator bestimmt (S. 99 a. a. O. Methodik s. dort).

Benutzt wurden Fläschchen von etwa 50 ccm Inhalt mit 50 ccm Gesamtsubstrat, das $^m/_{50}$ an Acetatpuffer p_H 5,6 und $^m/_{10}$ an Isopropylalkohol war. Dem Volumen von insgesamt 50 ccm entsprechend erhielten

Digitized by Google

sie jeweils nur die Hälfte, nämlich 3,2 mg der Bakterienzucht XIV past., während in den vorausgehend bereits beschriebenen Chinonansätzen zu 100 ccm 6,4 mg Bakterien benutzt wurden. Temp. 28,7°. Versuchstage: 8., 9. und 14. 2. 1929; die Tage vor und nach den entsprechenden Chinonbestimmungen. Es waren insgesamt rund fünfzig Einzeltitrationen. — Isopropylalkohol war als Donatorsubstanz in diesen Vergleichsserien deswegen ausgezeichnet geeignet, weil er ebenso wie Aldehyd in eindeutiger Weise dehydriert wird, jedoch nicht wie dieser infolge Eigenverbrauchs von Jod, zumal in den Sauerstoffkinetikmessungen, Fehler verursachen kann. Die drei benutzten Sauerstoffkonzentrationen waren: $^1/_{260}$ n-(Sauerstoffsättigung), $^1/_{1100}$ n-(Luftsättigung), $^1/_{2100}$ n-(Sättigung mit einem Gemisch aus etwa $^1/_2$ Luft und $^1/_2$ Stickstoff).

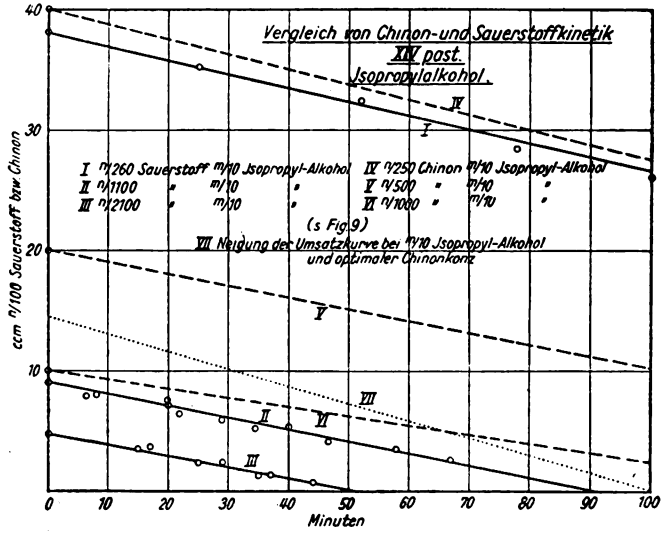


Fig. 10.

Die drei ermittelten Kurven verlaufen durchaus parallel. Fig. 10 gibt ein anschauliches Bild von den Verhältnissen. Es sind gleichzeitig die Chinonkurven mit derselben Bakterienzucht bei ähnlichen Acceptorkonzentrationen aufgeführt. Sie zeigen deutlich die Abhängigkeit von der Konzentration des Acceptors. Die Sauerstoffabnahme ist der Einheitlichkeit der Darstellung wegen auf 100 ccm-Ansätze bezogen. Zu diesem Zweck wurden alle ermittelten Werte verdoppelt. Das ist in diesem Fall gestattet. Die Chinonkurven wurden im Rahmen

Digitized by Google

der im vorigen Kapitel beschriebenen Bestimmungen (Fig. 9) ermittelt. Linie VII in Fig. 10 veranschaulicht die Neigung der Chinonkurve bei optimaler Chinonkonzentration und $^{m}/_{10}$-Isopropylalkohol.

Dieses Ergebnis bedeutet unter der präzisen Voraussetzung, daß sich Sauerstoff in gleicher Weise wie Chinon als Acceptor betätigt, also ohne die Annahme eines spezifischen, etwa den Sauerstoff aktivierenden oder übertragenden Mechanismus, nichts anderes, als daß auch bis in sehr geringe Sauerstoffkonzentrationsbereiche hinab die Sauerstoffkonzentration optimal ist. Das ist für den natürlichen Acceptor Sauerstoff mehr oder weniger zu erwarten. Somit wird bei der Dehydrierung durch Sauerstoff zum mindesten bis in eben jene Sauerstoffkonzentrationsbereiche hinab die Dehydrierungsgeschwindigkeit nur mehr abhängig von Enzymmenge und Donatorkonzentration. Die Aufstellung von Aktivitäts-p_S-Kurven, die die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Sauerstoffkonzentration bei optimaler Donatorkonzentration wiedergeben könnten, liegt, sofern zu ihnen die theoretischen Voraussetzungen gegeben wären, nicht im Bereich der experimentellen Möglichkeiten. Die Dehydrierung durch Chinon verläuft in diesem Fall etwa 1,5mal rascher als diejenige durch Sauerstoff.

Das System Isopropylalkohol-Dehydrase-Sauerstoff im Vergleich zum System Isopropylalkohol-Dehydrase-Chinon unter Berücksichtigung der Alterung des Bakterienmaterials.

In den Versuchen des vorigen Kapitels wäre erst bei dem drei- bis vierfachen Gehalt an Isopropylalkohol die optimale Donatorkonzentration erreicht gewesen, sowohl bei Verwendung von Chinon als auch bei Verwendung von Sauerstoff als Acceptoren. In den nachfolgenden Versuchen, zu denen die Kultur past. XVII (7,7 mg in ccm) benutzt wurde, wurden die Umsatzkurven in beiden Fällen bei Donatorkonzentrationen, die bis in den optimalen Bereich hineinreichen, aufgenommen. Der Vergleich der Kurven, die die Reaktionsgeschwindigkeit unter Verwendung frisch geernteten Bakterienmaterials wieder-

Digitized by Google

gaben, mit den Kurven, die mit demselben, aber gealterten, etwa fünf bis sechs Wochen alten Bakterienmaterial in vollkommen gleicher Weise ausgeführt worden waren, sollte einen Einblick gewähren, ob eine in Erscheinung tretende Abnahme der Enzymwirksamkeit sich in beiden Fällen in gleicher Weise äußerte oder nicht. Man könnte aus dem Ergebnis Schlüsse auf die Identität oder Nicht-Identität der beteiligten Enzymsysteme ziehen.

Zunächst seien zwei Barcroftserien mit XVII past. angeführt, die mit je fünf Rohren und einer Kontrolle ausgeführt wurden, beide Male die gleiche Beschickung hatten, nur mit dem Unterschied, daß in Serie a *frisch der Kultur entnommenes*, in Serie b *fünf Wochen altes* Bakterienmaterial benutzt wurde.

Ansätze für die Serien a und b.

	I	II	III	IV	V
Bakteriensuspension . .	← jeweils 0,5 ccm = 3,35 mg →				
$^m/_5$-Acetat-Puffer p_H 5,6	← jeweils 1 ccm →				
Wasser	7,5	7,5	7,5	4,5	8,5
$^m/_1$-Donator.	1 Ä.-A.	1 Aldehyd	1 I.-P.-A.	4 I.-P.-A.	—

Die beiden Versuchsreihen wurden am 11. 3. 1929 (Tag der Ernte, Reihe a) und am 17. 4. 1929 (Reihe b) durchgeführt. Temp. 28,8°.

Reihe a.

Min.	I	II	III	IV	V
5	116	148			
15	—	—	81	152	2
20	122	152			
30	—	—	74	130	6
35	113	141			
45	—	—	62	95	10
50	115	132			
60			67	97	15

Reihe b

Min.	I	II	III	IV	V
15	206	261			
30	217	256	111	205	
45	239	251			kein
60	234	241	112	193	Aus-
75	234	236			schlag
90	225	211	92	177	

Digitized by Google

Danach werden in den ersten dreißig Minuten an Sauerstoff verbraucht:

in Reihe a	I	II	III	IV
	700	900	155	285
in Reihe b	420	520	110	205
Verhältnis a : b	1,7	1,7	1,4	1,4

Hierbei ergibt sich, daß in optimalen Donatorbereichen die Alkohol- und Aldehyddehydrierung (I und II) auf rund 60 Proc. der ursprünglichen Größe zurückgeht, während die Isopropylalkoholdehydrierung auf rund 70 Proc. reduziert wird (IV). Neben dem Verlust an Enzymmaterial mag also auch eine geringfügige Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit des Enzyms eingetreten sein.

Als nun die Sauerstoffabnahme in Kinetikversuchen ebenfalls mit *frisch geernteten* Bakterien einerseits und *fünf Wochen alten* andererseits verfolgt wurde und zwar wieder in einer Substratzusammensetzung, die es erlaubt, mit den nachfolgenden jeweils gleichzeitig angestellten Chinonversuchen direkte Vergleiche zu ziehen, zeigte sich bei Isopropylalkohol, daß die beiden Kurven bei $^{m}/_{10}$-Isopropylalkoholkonzentration, die mehrere Male mit dem gleichen Ergebnis bestimmt wurden, in gleichen Zeiten mit alten Bakterien nur 70 Proc. des Sauerstoffaufsatzes von frischen registrierten, ganz im Einklang mit dem beschriebenen Barcroftversuch (Röhren III in a u. b).

Im optimalen Donatorbereich ($^{3}/_{10}$—$^{2}/_{5}$ molar Isopropylalkohol) war ein entsprechender Vergleich nicht möglich, weil *frische* Bakterien, die mit den sog. „ruhenden Bakterien" nicht voll und ganz zu identifizieren sind und an und für sich zu kinetischen Messungen schlecht geeignet sind, mit der Zunahme der Isopropylalkoholkonzentration über $^{m}/_{10}$ mehr und mehr einer schädigenden Einwirkung durch diesen Stoff zu verfallen scheinen. Diese Erscheinung zeigt sich deutlich im Barcroftversuch IV der Reihe a, wo die Umsätze nach einiger Zeit beträchtlich abnehmen. Sie verursacht es, daß bei höheren Isopropylalkoholkonzentrationen die Kurven in ihrem Verlauf bestimmt werden durch die Donatorkonzentration, ebenso wie durch den Grad der Schädigung, den diese bestimmte Konzentration ausübt. Das geht schon daraus hervor, daß bei Überschreitung des optimalen Donatorbereichs die Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt. Die Ursache dieser gegenüber den entsprechenden Barcroftversuchen in weitaus stärkerem Maße auftretenden Erscheinung ist nicht mit Bestimmtheit anzugeben.

Digitized by Google

Jedenfalls waren im Gegensatz hierzu die kinetischen Messungen mit Sauerstoff und *gealterten* Bakterien derartigen Einflüssen nicht unterworfen und auch im optimalen Isopropylalkoholbereich jederzeit reproduzierbar. Die Kurvenwerte sind wiederum, um im Bilde einen direkten Vergleich mit den Chinonkurven zu ermöglichen, mit zwei multipliziert.

Die geschilderten Versuche waren mit frischen Bakterien, XVII past., am 13. und 14. 3. ausgeführt worden, mit gealterten am 18. und 20. 4. 1929. Die Temp. betrug stets 28,8°.

Es waren folgende Ansätze:

	I	II	III
Bakteriensuspension	0,5 ccm = 3,35 mg		
$^m/_5$-Acetat-Puffer p_H 5,6	jeweils 5 ccm		
$^m/_1$-Isopropyl-Alkohol	5	20	30
Wasser	39,5	24,5	14,5

Jeder der drei Ansätze I, II oder III wurde sowohl mit frischen wie mit gealterten Bakterien in je zweimal fünf Gläschen auf die Sauerstoffabnahme (Luftsättigung) nach verschiedenen Zeiten geprüft. (Methodik a. a. O. S. 99). Mit *frischen* Bakterien gaben die beiden Serien I denselben Kurvenverlauf, während die beiden Serien II und ebenso die beiden Serien III aus den angeführten Gründen weder unter sich selbst noch untereinander übereinstimmten. Daher ist in Fig. 11 nur die Kurve der Serien I, die reproduzierbar war,

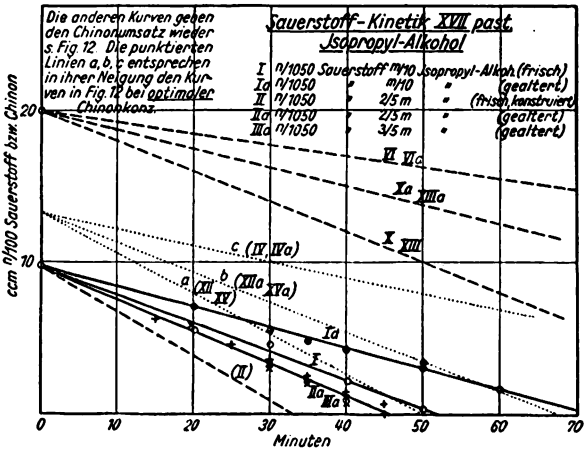


Fig. 11.

Digitized by Google

aufgenommen. Die Kurve für das Optimum der Donatorkonzentration (II) (Fig. 11) (frische Bakterien) ist aus dem allerersten Wert der Barcroftmessung (Ansatz IV) konstruiert.

Bei Verwendung von *gealterten* Bakterien ergaben sich keinerlei Schwierigkeiten. Die Kurvenpunkte der beiden Serien der Reihe I gehören einer Kurve an; die Kurvenpunkte der beiden Serien der Reihe II liegen mit denjenigen der beiden Serien der Reihe III ebenfalls auf einer Geraden. Hieraus geht unzweifelhaft hervor, daß bereits bei $^2/_5$ Mol Isopropylalkohol in bezug auf die vorliegende Enzymmenge das Donatoroptimum erreicht ist. Ein Barcroft-Versuch mit den identischen Ansätzen bestätigte dieses Ergebnis.

XVII past. Versuchstag 22. 4. 1929. 5 Rohre, eine Kontrolle. Temp. 28,65°. Suspension $^1/_{10}$ der normalen, 1 ccm = 0,67 mg.

Ansätze	I	II	III	IV	V
Bakteriensuspension.	← jeweils 1 ccm = 0,67 mg →				
$^m/_6$-Acetat-Puffer p_H 5,6	← jeweils 1 ccm →				
Wasser	7	4	2	7	1
$^m/_1$-Donator	1 I.-P.-A.	4 I.-P.-A.	6 I.-P.-A.	1 Ä.-A.	1 Ä.-A. + 6 I.-P.-A.
Min.					
60	32	61	61	210	170
120	32	53	64	195	166
180	27	53	60	186	150

Die Ausschläge in II und III sind nahezu gleich. Der Mischversuch in Röhre V zeigt deutlich, daß ein Summationseffekt nicht erzielt wird (s. S. 19).

Die entsprechenden Chinonkurven wurden unter denselben Gesichtspunkten ermittelt (Fig. 12). Die Versuche mit *frischem* Material XVII past. wurden am 12. und 13. 3. 29, diejenigen mit *gealtertem* am 19. 4. 29 ausgeführt. Temp. 28,9°. Mit beiderlei Material wurde in teilweise mehrfacher Wiederholung in insgesamt dreißig Ansätzen der Einfluß der Donatorkonzentration und der Acceptorkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit studiert. Nachfolgende Ansätze zu je 100 ccm wurden nach der beschriebenen Methode aufgearbeitet.

Digitized by Google

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
Bakteriensuspension 1 ccm = 6,7 mg .	← jeweils 1 ccm													
$^m/_5$-Acetat-Puffer pH 5—6	← jeweils 10 ccm													
$^m/_1$-Isopropylalkohol	10	25	40	$30^2/_1$	10	25	40	$30^2/_1$	10	25	40	$30^2/_1$	10	10
Isopropylalkohol-konz. Molarität .	$^1/_{10}$	$^1/_4$	$^2/_5$	$^3/_5$	$^1/_{10}$	$^1/_4$	$^2/_5$	$^3/_5$	$^1/_{10}$	$^1/_4$	$^2/_5$	$^3/_5$	$^1/_{10}$	$^1/_{10}$
$^n/_{50}$-Chinonlösung . .	10	10	10	10	25	25	25	25	40	40	40	40	50	60
Chinonkonzentr. . .	$^n/_{500}$				$^n/_{200}$				$^n/_{125}$				$^n/_{100}$	$^n/_{83}$
Wasser	69	54	39	49	54	39	24	34	39	24	9	19	29	19

Mit frischem Bakterienmaterial wurden sämtliche 15 Versuchsreihen durchgeführt, mit gealtertem die Reihen I, II, III, V, VIII, IX, XI, XII, XIII. Die gewonnenen Ergebnisse sind in Fig. 12 graphisch dargestellt. Die mit gealterten Bakterien erhaltenen Kurven sind mit dem Index *a* versehen.

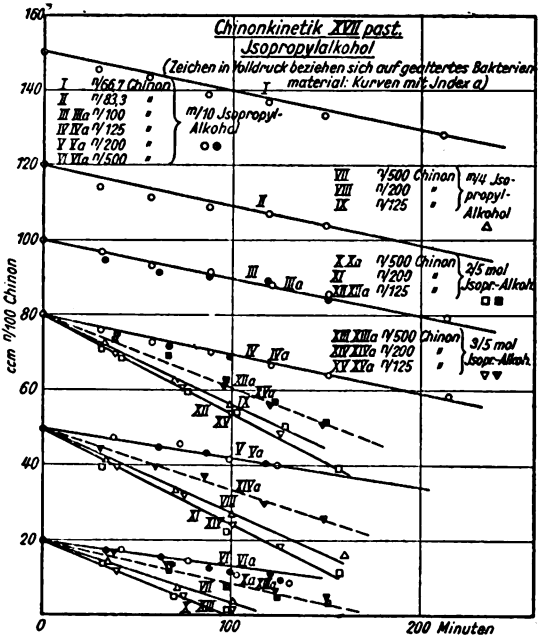


Fig. 12.

Wenn man die mit *frischen* Bakterien erhaltenen Kurvenbilder betrachtet, zeigen sich hier hinsichtlich des Donator-

Digitized by Google

einflusses nicht die ähnlichen Erscheinungen, wie bei der Dehydrierung durch Sauerstoff. Man findet nämlich, daß, während die Konzentration $^{m}/_{4}$-Isopropylalkohol nahezu optimal ist, der höchste Umsatz bei $^{2}/_{5}$ Mol Isopropylalkohol erzielt wird und daß eine weitere Erhöhung der Donatorkonzentration auf $^{3}/_{5}$ Mol keine Erhöhung, aber auch *keine Erniedrigung* des Umsatzes hervorruft. Hier tritt eine Schädigung der noch nicht im Stadium der sog. „ruhenden Bakterien" sich befindlichen Bakterienzelle durch hohe Isopropylalkoholkonzentrationen nicht in Erscheinung. Man könnte an eine Schutzwirkung durch adsorbiertes Chinon denken. Bei den entsprechenden Sauerstoffumsätzen in den Kinetikversuchen hat sich, wie bereits erwähnt, gezeigt, daß die Erhöhung der Isopropylalkoholkonzentration von $^{m}/_{10}$ auf $^{2}/_{5}$—$^{3}/_{5}$ Mol die Reaktionsgeschwindigkeiten so verringerte, daß sie selbst gelegentlich hinter denjenigen bei $^{m}/_{10}$-Isopropylalkohol zurückblieben. Es ergeben sich somit keine Anhaltspunkte dafür, daß die bei höheren Isopropylalkoholkonzentrationen erhaltenen Kurven im Falle des Chinons nicht die Abhängigkeit der Enzymwirkung von der Donatorkonzentration wiedergeben.

Wenn man die Kurven mit *gealtertem* Bakterienmaterial verfolgt, dann zeigt sich, daß auch die Geschwindigkeit der Dehydrierung durch Chinon eine Einbuße erlitten hat, ebenso wie es bei der Dehydrierung durch Sauerstoff der Fall war. Bei $^{m}/_{10}$ Isopropylalkohol sind zwar Abweichungen von den Kurven mit frischen Bakterien nicht einwandfrei festzustellen. Die entsprechenden Kurvenpaare (IV—VII, IVa—VIIa, Fig. 12) fallen innerhalb der Versuchsfehler jeweils zusammen. Deutlich wird der Unterschied, wenn man zu höherer nämlich optimaler Donatorkonzentration übergeht, die im selben Bereich liegt, wie er bei frischen Bakterien gefunden wurde, bei $^{2}/_{5}$ mol. Konz. *Es ist bemerkenswert, daß im optimalen Acceptorbereich* (dies ist Voraussetzung für den Vergleich mit den Verhältnissen bei Sauerstoff, wo ja die Sauerstoffkonzentration innerhalb des Meßbereichs stets optimal ist), *der Chinonumsatz auf einem ähnlichen Betrag zurückgegangen ist, 70—75 Proc. des ursprünglichen, wie der Sauerstoffumsatz*

Digitized by Google

(Fig. 11 punktierte Linien a und b). *Man wird damit zu der Auffassung gedrängt, daß es sich beide Male um identische Vorgänge handelt und daß die geringere Aktivität der gealterten Bakterien durch die Abnahme eines und desselben Enzyms, der Dehydrase, bedingt ist.*

III. Über die enzymatischen Vorgänge bei der Essiggärung.

Die Größe der Mutasewirkung.

Die Dismutierungsleistung der verschiedenen Essigbakteriensorten, wie sie zunächst C. Neuberg bei B. ascendens, B. pasteurianum und B. xylinum festgestellt hat, war für das in der wiederholt erwähnten Arbeit hauptsächlich untersuchte B. orléanense nahezu dieselbe wie bei jenen. Auch bei dem von Wieland und Bertho ebenfalls untersuchten Stamm von B. pasteurianum war die Dismutierung von ähnlichem Ausmaß. Übereinstimmende Verhältnisse ergeben sich aus einer Reihe weiterer Dismutierungsserien, u. a. mit B. aceti und B. ascendens.[1]) Zum Vergleich sind die dazugehörigen Sauerstoffabsorptionsmessungen mit Aldehyd als Donator angeführt.

I. *B. aceti.*

VI ac. Dreiwöchige Kultur. Die Bakterien waren frisch geerntet. Versuchstag 14. 12. 28. Temp. 28,0°. Methodik vgl. a. a. O. S. 145. Jedes der fünf Rohre war folgendermaßen beschickt:

1 ccm Bakteriensuspension (8,1 mg Trockensubstanz), 1 ccm $^{m}/_{5}$-Acetat-Puffer p_{II} 5,6, 6 ccm Wasser, 1 ccm $^{m}/_{2}$-Aldehydlösung (= 2,2 mg Aldehyd), 1 ccm Wasser zum Nachspülen. Zur Bestimmung der gebildeten Essigsäure wurden die Ansätze ohne abzuschleudern insgesamt mit $^{n}/_{10}$-Natronlauge unter Verwendung von Phenolphtalein als Indicator aus der Mikrobürette titriert.

Innerhalb der angegebenen Zeiten waren folgende Mengen Essigsäure gebildet worden:

---

[1]) Für die von H. Wieland und A. Bertho angegebene Möglichkeit (a. a. O. S. 153), daß kleine Mengen Sauerstoff die Cannizzaro-Reaktion etwas beschleunigen könnten, haben sich nach den vorliegenden Untersuchungen keinerlei weitere Anzeichen ergeben. Es zeigte sich nämlich in sehr genauen Versuchen, daß bei der Aldehyddehydrierung Sauerstoffverbrauch und Essigsäurebildung sich durchaus entsprechen und daß in dieser Hinsicht früher beobachtete geringfügige Diskrepanzen, die diese Möglichkeit zuließen, auf methodische Mängel zurückzuführen waren.

Digitized by Google

	I	II	III	IV	V
Stunden	16,8	40,5	58,8	84,3	108,5
ccm $^n/_{10}$-Essigsäure	0,279	0,524	0,678	0,714	0,806
mg Essigsäure . .	1,67	3,14	4,07	4,28	4,84

Nach $4^1/_2$ Tagen sind etwa 30 Proc. des zugefügten Aldehyds dismutiert worden. Unter Zugrundelegung der Werte der ersten Kolumne ergibt sich, daß pro Gramm Bakterien und Stunde 0,0123 g Essigsäure gebildet worden sind. Dieser Wert unterscheidet sich nur wenig von den von C. Neuberg bei B. ascendens und B. pasteurianum sowie von Wieland und Bertho bei B. orléanense gefundenen Werten. Am folgenden Tag, 15. 12. 28., wurde die Sauerstoffabsorption derselben Kultur bestimmt.

Zwei Ansätze von der *gleichen* Zusammensetzung wie bei den Dismutierungsversuchen; eine Temperaturkontrolle. Temp. 28,0°.

Min.	I	II
15	106	110
30	108	110
45	120	114
60	106	110

1 g Bakterien verbraucht somit pro Stunde gegenüber Aldehyd 55,0 ccm Sauerstoff, was rund 0,30 g Essigsäure entspricht. Das ist etwa der 25fache Betrag wie er sich bei ausschließlicher Zugrundelegung der Dismutierung ergeben dürfte.

II. *B. ascendens.*

IV asc. 12tägige Kultur. Frisch geerntet. Versuchstag 17. 11. 1928. Temp. 29,35°. Jedes der vier Rohre war folgendermaßen beschickt:

1 ccm Bakteriensuspension (2,2 mg Trockensubstanz), 7 ccm physiol. Kochsalzlösung, 1 ccm $^m/_2$-Aldehydlösung, 1 ccm physiol. Kochsalzlösung zum Nachspülen.

Innerhalb der angegebenen Zeiten waren folgende Mengen Essigsäure gebildet worden.

	I	II	III	IV
Stunden	23,3	46,7	46,7	68,3
ccm $^n/_{10}$-Essigsäure	0,041	0,089	0,081	0,085
mg Essigsäure	0,25	0,53	0,49	0,51

Wegen der geringen Bakterienmenge, die zur Anwendung gelangte, sind die gefundenen Mengen Essigsäure gering. In

Digitized by Google

diesem Fall hörte die Mutasewirkung nach etwa zwei Tagen auf, in anderen Fällen nahm sie stark ab. Es zeigt sich, daß pro Gramm und Stunde 0,0050 g Essigsäure auf dem Dismutationsweg gebildet wurden, ein Betrag, der wesentlich geringer als in den bisherigen Versuchen ist.

Am gleichen Tag, 17. 11. 1928 wurde im Rahmen einer anderen Versuchsserie in Barcroftgefäßen der Sauerstoffverbrauch des gleichen Ansatzes gemessen. Temp. 29,35°.

Pro Stunde werden demnach von 2,2 mg Bakterien 0,25 ccm Sauerstoff zur Aldehydoxydation verbraucht; 1 g Bakterien beansprucht somit pro Stunde zur Aldehydoxydation rund 120 ccm Sauerstoff, was 0,640 g Essigsäure entspricht. Bei dieser Kultur ist also das mehrfach erwähnte Verhältnis wie 1 : 130.

Während die bisher mitgeteilten Dismutationsserien stets mit *frisch geerntetem* Bakterienmaterial angestellt worden waren, sind die nachfolgenden beiden Serien mit Bakterienmaterial, das bereits mehrere Tage in Form der üblichen Bakteriensuspensionen aufbewahrt worden war, durchgeführt worden. Es zeigte sich, daß in einem Fall die Mutasewirkung vollkommen fehlte, während die Dehydrasewirkung in bescheidenem Ausmaß noch vorhanden war. Im anderen Fall waren beide Enzyme wirksam.

III. *B. orléanense.*

Kultur N. Versuchstag 21. 7. 1928. Die Bakterien waren 11 Tage alt. Temp. 28,64°. Jedes der vier Rohre war folgendermaßen beschickt: 1 ccm Bakteriensuspension (16,7 mg Trockengewicht), 1 ccm $^{m}/_{5}$-Acetatpuffer p_{H} 5,6, 6 ccm Wasser, 1 ccm $^{m}/_{1}$-Aldehydlösung, 1 ccm Wasser zum Nachspülen.

Nach 25, 50, 75 und 100 Stunden wurden je 5 ccm der Ansätze, die abgeschleudert worden waren, titriert. Es zeigte sich *in keinem Falle eine Säuerungszunahme*, eher ein geringerer Laugeverbrauch als im Leerversuch. Die Fuchsinprobe war stets stark positiv.

Parallel hierzu wurden mit genau denselben Ansätzen in fünf Barcroftröhren der Sauerstoffverbrauch der Bakterien bestimmt. Versuchstag 21. 7. 1928. Temp. 28,58°. Eine Temperaturkontrolle. Ein analoger Versuch, der das gleiche Ergebnis lieferte, ist bereits beschrieben (vgl. S. 133 a. a. O.).

Danach verbraucht 1 g Bakterienmasse der Kultur N pro Stunde etwa 24 ccm Sauerstoff bei der Aldehydoxydation.

Digitized by Google

Dieser Wert ist verhältnismäßig niedrig, etwa $^1/_2$ bis $^1/_3$ des normalen Wertes bei B. orléanense. Da aber die Mutasewirkung vollkommen verschwunden ist und nicht etwa nur in schwächerem Maße auftritt, müssen zweifellos *zweierlei Fermentsysteme* vorliegen. In den erwähnten Barcroftversuchen entsprach die Sauerstoffbilanz durchaus der Essigsäurebilanz.

Kultur Ω. Versuchstag 20. 10. 1928. Die Bakterien waren zur Zeit des Versuchsbeginns 7 Tage alt. Temp. 29,0°. Sechs Rohre, die folgendermaßen beschickt waren. 1 ccm Bakteriensuspensionen (13,3 mg Trockengewicht), 1 ccm $^m/_5$-Acetatpuffer p_H 5,6, 6 ccm Wasser, 1 ccm $^m/_1$-Aldehydlösung, 1 ccm Wasser zum Nachspülen.

Innerhalb der angegebenen Zeiten waren folgende Mengen Essigsäure gebildet worden.

	I	II	III	IV	V	VI
Stunden	50	75	100	125		150
ccm $^n/_{10}$-Essigsäure . .	0,642	0,990	1,098	1,116,	1,142	1,172
mg Essigsäure	3,85	5,94	6,59	6,70,	6,85	7,03

Wenige Tage später, am 25. und 26. 10. 28 war im Rahmen eines an anderer Stelle schon aufgeführten Versuchs (S. 142 a. a. O.) der Sauerstoffverbrauch desselben Ansatzes in zwei Rohren gemessen worden. Auf die Wiedergabe der Manometerablesungen soll verzichtet werden.

Die Dismutierungsleistung für Ω beträgt pro Gramm Bakterienmasse und Stunde 0,0058 g Essigsäure, während in

Tabelle 3.

Kultur	Temp.	Alter der Bakterien	Aldehyd-Dismutierung g Essigs.	Aldehyddehydrier. Sauerst.-Verbr. ccm	Aldehyddehydrier. Gef. Essigsäure g	Dehydrierung	Dismutierung	Alkoholdehydrier. Sauerst.-Verbr. ccm	Alkoholdehydrier. Gef. Essigsäure g	% des Sauerst.-Verb. f. Alk.-Ald.	% des Sauerst.-Verb. f. Aldehyd-Essigsäure
Z. orl.	28,6°	frisch geerntet	0,0101	82	0,44	44		74	0,13	67	33
I past.	29,0°	do.	0,0040	375	2,00	500		300	0,93	50	50
VI ac.	28,0°	do.	0,0123	55	0,30	25		63	0,17	50	50
IV asc.	29,35°	do.	0,0050	120	0,64	130		310	0,64	61	39
N orl.	28,6°	11 Tage	0,0	20	0,11	—		45	0,03	87	13
Ω orl.	29,0°	7 Tage	0,0058	60	0,32	55		120	0,21	67	33
V past.	28,2°	frisch geerntet	0,0063	95	0,50	85		82	0,24	50	50
V past.	14,2°	do.	0,0028	42	0,225	50		49	0,15	50	50
XVIII orl.	28,8°	do.	0,0159	124	0,665	42		86	—	—	—
XVIII orl.	13,6°	do.	0,0054	—	—	—		—	—	—	—

Digitized by Google

derselben Zeit die gleiche Menge durch Aldehydoxydation 0,320 g Essigsäure erzeugen. In diesem Fall ist also das Verhältnis zwischen Dismutierungsessigsäure und Dehydrierungsessigsäure wie 1 : 55.

Die Dismutierungs- und Dehydrierungsleistungen der bisher in dieser Hinsicht eingehend untersuchten Bakterienkulturen sind in Tab. 3 zusammengestellt. Der Dismutierungsleistung der Bakterien wurde in fast allen untersuchten Fällen der nach 15—30 Stunden ermittelte Wert zugrunde gelegt.

Die Abhängigkeit der Enzymreaktionen von der Temperatur.

Von besonderem Interesse war es, die Temperaturkoeffizienten der Dehydrierungs- und Dismutierungsreaktion festzustellen. Zu diesem Zweck wurden zwei Bacroftserien bei 18,2° und 28,2° angestellt, während andererseits die Dismutierung bei 28,2° und 14,2° verfolgt wurde.

Die Ansätze für die beiden *Barcroftserien a* und *b* hatten nachfolgende Zusammensetzung. Es waren jeweils zwei Rohre mit Aldehyd und zwei mit Alkohol. V past. Versuchstag 4. 12. 1928.

	I II	III IV
Bakteriensuspension	1 (2,7 mg)	1
$^m/_5$-Acetatpuffer p_H 5,6 . .	1	1
Wasser	7	7
$^m/_1$-Aldehydlösung	1	—
$^m/_1$-Alkohollösung	—	1

Reihe a bei 28,2°					Reihe b bei 18,2°				
Min.	I	II	III	IV	Min.	I	II	III	IV
30	121	117	99	97	60	118	115	116	111
					120	118	108	132	132
60	125	130	111	108	180	118	108	136	135

	Titration nach insgesamt 180 Minuten				Titration nach insgesamt 240 Minuten			
ccm $^n/_{10}$-Essigsäure	0,691	0,689	0,322	0,340	0,471	0,429	0,276	0,27
mg Essigsäure	4,15	4,13	1,93	2,04	2,83	2,57	1,66	1,64
cmm-O_2 abgelesen	750	770	670	660	470	440	530	530
Auf mg Essigsäure berechnet	4,0	4,1	1,8	1,8	2,6	2,5	1,4	1,4

Digitized by Google

1 g Bakterien verbrauchen somit pro Stunde:

zur	Aldehydoxydation	bei 28,2° 95 ccm	Sauerstoff
,,	,,	bei 18,2° 42 ccm	,,
,,	Alkoholoxydation	bei 28,2° 82 ccm	,,
,,	,,	bei 18,2° 49 ccm	,,

Es zeigt sich die bemerkenswerte Tatsache, daß, während bei 28,2° die Aldehyddehydrierung mehr Sauerstoff verbraucht als die Alkoholdehydrierung, wie es bei B. pasteurianum bisher immer gefunden wurde, bei 18,2° die Alkoholdehydrierung den größeren Sauerstoffverbrauch aufweist. Dies bedeutet nichts anderes, als daß die Reaktion Aldehyd-Essigsäure einen etwas höheren Temperaturkoeffizienten besitzt als die Reaktion Alkohol-Aldehyd. Diese letztere Reaktion ist also weniger temperaturabhängig als die Reaktion Aldehyd —➤ Essigsäure. Die Temperaturkoeffizienten betragen in beiden Fällen angenähert 2, sind also normal.

Die Ansätze für die beiden *Dismutierungsserien* besaßen nachfolgende Zusammensetzung. Es wurde dieselbe Bakterienzucht V past. benützt. Die Bakterien waren frisch geerntet. Versuchstag 1. 12. 1928. Reihe a bei 28,2°, Reihe b bei 14,2°. 2 ccm Bakteriensuspension (5,4 mg Trockengewicht), 1 ccm $^{m}/_{5}$-Acetatpuffer p_{H} 5,6, 5 ccm Wasser, 1 ccm $^{m}/_{2}$-Aldehydlösung.

Innerhalb der angegebenen Zeiten waren folgende Mengen Essigsäure gebildet worden.

	Reihe a bei 28,2°			
	I	II	III	IV
Stunden	43,5	66,5	89,5	114,5
ccm $^{n}/_{10}$-Essigsäure . . .	0,230	0,372	0,432	0,482
mg Essigsäure	1,38	2,23	2,59	2,89

	Reihe b bei 14,2°			
	I	II	III	IV
Stunden	43,5	66,5	89,5	114,5
ccm $^{n}/_{10}$-Essigsäure . . .	—	0,166	0,170	0,206
mg Essigsäure	—	1,00	1,02	1,24

Die Gefäße wurden nicht bewegt, sondern tagsüber gelegentlich geschüttelt. Rohr I der Reihe b war defekt geworden.

Unter Zugrundelegung der Werte aII und bII ergibt sich, daß 1 g Bakterien bei 28,2° 0,0063 mg bei 14,2° 0,0028 mg Essigsäure erzeugen. Hieraus ergäbe sich der Temperatur-

Digitized by Google

koeffizient der Dismutierungsreaktion zu etwa 1,6. 1 g Bakteriensubstanz erzeugt bei 28,2° pro Stunde aus Aldehyd 0,50 g Essigsäure, bei 18,2° 0,225 g Essigsäure. Daher geht bei 28,2° die Dehydrierung 80mal rascher als die Dismutierung, bei 18,2° wird auf dem Weg der Dehydrierung rund 60mal mehr Essigsäure erzeugt als bei der Dismutierung.

Der angegebene Temperaturkoeffizient für die Dismutierungsreaktion ist zweifellos mit größeren Fehlern behaftet, weil ein Vergleich nach 66,5 Stunden infolge der Abnahme der Dismutierungsleistung mit der Zeit nicht angängig erscheint.

Deswegen wurde die Geschwindigkeit der Mutasereaktion bei zwei verschiedenen Temperaturen nach kürzerer Zeit, 15 Stunden, erneut bestimmt.

Es wurde folgender Ansatz benutzt: XVIII orl., frisch geerntet, 2 ccm Bakteriensuspension (= 10,0 mg Trockensubstanz), 1 ccm $^{m}/_{5}$-Acetatpuffer p_H 5,6, 1 ccm $^{m}/_{1}$-Aldehyd, 5 ccm Wasser, 1 ccm Wasser zum Nachspülen. Versuchstage 2./3. 5. 1929.

	Bei 13,6°		Bei 28,8°	
	I	II	I	II
Stunden	15	15	15	15
ccm $^{n}/_{10}$-Essigsäure . . .	0,141	0,128	0,391	0,403
mg Essigsäure	0,85	0,77	2,35	2,42

Aus diesen Daten ergibt sich der Temperaturkoeffizient der Dismutierungsreaktion zu rund 2.

Eine Barcroftserie mit demselben Material wurde bei 28,8° durchgeführt. Fünf Rohre, eine Kontrolle.

Ansätze	I	II	III	IV	V
Bakteriensuspension . . .	←—	jeweils 1 ccm			—→
$^{m}/_{5}$-Acetatpuffer p_H 5,6 . .	←—	jeweils 1 ccm			—→
Wasser	8		7		7
$^{m}/_{1}$-Donator	—		1 Alk.		1 Alk.

Min.	I	II	III	IV	V
15	3	206	221	159	159
30	5	212	221	151	148
45	8	211	218	159	156

Bei 28,8° werden demnach auf dem Wege der Dehydrierung 0,665 g, auf dem Wege der Dismutierung 0,0159 g Essigsäure pro Gramm Bakterien und Stunde erzeugt. Es wird

Digitized by Google

also 42mal mehr Essigsäure durch Dehydrierung als durch Dismutierung gebildet (s. Tab. 3).

Die Vorgänge bei der Essiggärung unter natürlichen Bedingungen.

Bei der im Vorhergehenden geschilderten Versuchsmethodik befanden sich die Essigbakterien, um nach Möglichkeit chemisch definierte Versuchsbedingungen zu erhalten, stets in einem Medium, das nicht demjenigen entsprach, in dem sich unter normalen Bedingungen die Essiggärung vollzieht. Bei der Vergärung von alkoholhaltigen Maischen zu Essig finden die Bakterien alle diejenigen, vor allem stickstoffhaltigen, Nährstoffe vor, die sie zur Assimilation und damit zu Vermehrung und Wachstum benötigen. Bisher war zum ausschließlichen Studium des enzymatischen Vorgangs der Umwandlung von Alkohol in Essigsäure jeder Vermehrungs- und Wachstumsprozeß ausgeschaltet. Die Verhältnisse bei der natürlichen Essiggärung, etwa in einem Weinessigbildner, sind aber auch hinsichtlich der Art und Weise, wie das alkoholhaltige Substrat mit Sauerstoff beliefert wird, andere. Bei einer Reihe von Fabrikationsmethoden muß der Sauerstoff durch Diffusion von der Oberfläche des mit Bakterienhäuten bedeckten Substrats aus sich Zutritt in das Innere der Gärflüssigkeit verschaffen. Unter solchen Bedingungen besitzen zweifellos nur die allerobersten Schichten Sauerstoffkonzentrationen wie sie in den beschriebenen Barcroftversuchen vorliegen. Das geht schon daraus hervor, daß sich eine Alkohol und Methylenblau enthaltende Bakteriensuspension trotz ungestörten Luftzutritts leicht und vollständig entfärbt, abgesehen von einer niederen Schicht, die mit der Luft in Berührung steht. Dieser Befund ist mit glucosehaltigen Nährlösungen bereits von N. L. Söhngen[1]) an Essigbakterien gemacht worden.

Um über die Geschwindigkeit der natürlichen Essiggärung und die dabei auftretenden Aldehydkonzentrationen etwas zu erfahren, wurden folgende Versuche angestellt, deren Bedingungen dem natürlichen Vorgang einigermaßen entsprachen.

[1]) N. L. Söhngen Folia Microbiologica 3, 151 (1914).

Digitized by Google

Zwei Dreiliterzuchtkolben wurden mit je 200 ccm Bierwürze (8° Balling) beschickt, sterilisiert und mit B. orléanense angeimpft. Nach kurzer Zeit stellte sich bei beiden Kolben, von denen der eine (I) bei 28° im Brutschrank, der andere (II) bei etwa 15° im Keller kultiviert wurde, guter Bewuchs ein. Nach 6 Tagen erhielten beide Kolben je 10 ccm Alkohol abs. Nach weiteren acht Tagen wurden die Inhalte abgeschleudert, die gebildete Essigsäure durch Titration eines aliquoten, verdünnten Teiles der neuerdings gemessenen Flüssigkeitsmenge und die vorhandenen Bakterienmengen in beiden Fällen in kleinen Proben wie üblich bestimmt. Der Eigenverbrauch der Bierwürze an Lauge wurde in Abzug gebracht. Es waren in acht Tagen gebildet worden: in I 4,04 g Essigsäure, in II 1,18 g Essigsäure. Das Gewicht der Bakterien betrug in I 346 mg, in II 274 mg. Zum Nachweis des Aldehyds wurden die Hauptanteile der Kultursubstrate in gekühlte Vorlagen destilliert.

Selbst mit den ersten Anteilen des Destillats war die Fuchsinprobe nur sehr schwach. Unbenützte Bierwürze ergab im Destillat erst nach einiger Zeit eine schwache Rötlichfärbung. *Somit war Aldehyd in keinem Falle in größeren Mengen vorhanden.*

Wenn man Durchschnittswerte annimmt, dann ergibt sich, daß in I 61,0 mg in II 22,4 mg Essigsäure pro Gramm Bakterien und Stunde gebildet wurden.

Mit den Bakterien des Ansatzes II (Zucht II orl.) wurde in vier Bacroftröhren im üblichen Ansatz mit Alkohol als Substrat die Säuerung und der Sauerstoffverbrauch bestimmt. Versuchstag 7. 11. 28. 13,7 mg Bakterien pro Ansatz. Es zeigte sich, daß die Fuchsinprobe in allen vier Rohren stark positiv war. Dementsprechend waren mit der früher schon beobachteten Konstanz in allen vier Rohren 56 Proc. des Sauerstoffs zur Oxydation bis zur Aldehydstufe 44 Proc. zur Oxydation des Aldehyds bis zur Essigsäure benutzt worden. Durch Titration der einzelnen Ansätze nach verschiedenen Zeiten ergab sich, daß pro Gramm und Stunde rund 0,75 g Essigsäure gebildet worden sind. Das ist etwa 12mal mehr als im natürlichen Versuch I bei gleicher Temperatur. Wenn man annehmen will, daß in I und II die Dehydrierung nur bis zum Aldehyd vor sich geht und die weitere Verarbeitung des Aldehyds durch Dismutierung erfolgt, könnte nach dem an B. orléanense beobachteten Dismutierungsvermögen (etwa 10 mg Essigsäure pro Gramm und Stunde) Essigsäurebildung in I nur zu bestenfalls etwa 15 Proc., in II (bei Berücksichtigung des Temperaturkoeffizienten) nur zu ebenfalls rund 15 Proc. der tat-

Digitized by Google

sächlich vorhandenen Mengen Essigsäure erwartet werden. Hierbei sind Verluste durch Verdampfung überdies unberücksichtigt. *Es ist also auch unter Bedingungen, die den natürlichen weitgehend gleichen, ausgeschlossen, daß die Mutase die Säuerung in erheblichem Maße bewerkstelligt.*

Andererseits läßt sich zeigen, daß Bakterien, die bei der üblichen Anordnung im Barcroft-Versuch starke Aldehydbildung aufweisen, bei großer Sauerstoffzufuhr *auch im Nährsubstrat* den Alkohol teilweise nur zu Aldehyd oxydieren. Das zeigt der nachfolgende Versuch, der den Sauerstoffverbrauch der Bakterien in physiologischer Kochsalzlösung, in Pufferlösung und im Nährsubstrat selbst zeigt.

Es waren fünf Barcroftgefäße, eines mit Pufferlösung und $^{m}/_{10}$-Alkohol, zwei mit physiol. Kochsalzlösung und $^{m}/_{10}$-Alkohol bzw. $^{m}/_{10}$-Aldehyd, zwei mit je 9 ccm Kulturwürze und je 1 ccm $^{m}/_{1}$-Alkohol bzw. $^{m}/_{1}$-Aldehyd. In den ersten drei Ansätzen betrug die Bakterienmenge je 2,2 mg (IV asc.), in den Ansätzen mit Kultursubstrat ergab die nachträgliche gewichtsanalytische Bestimmung je 3,0 mg Bakterien.

Es ergibt sich folgendes:

1 g Bakterien verbraucht pro Stunde:

gegenüber	Alkohol	in $^{m}/_{50}$-Acetatpuffer	310 ccm	O_2
„	„	in physiol. Kochsalzlösung . . .	310 „	O_2
„	„	in Nährsubstrat	400 „	O_2
„	Aldehyd	in physiol. Kochsalzlösung	115 „	O_2
„	„	in Nährsubstrat	190 „	O_2

In den alkoholhaltigen Ansätzen war am Ende der Versuche die Fuchsinprobe stark positiv. Der größere Sauerstoffverbrauch in den Manometern mit Nährsubstrat kommt teilweise daher, daß tatsächlich mehr Bakterien am Umsatz beteiligt waren als gewichtsanalytisch bestimmt wurden, denn es gelingt nicht, die Bakterien restlos als Sediment abzusondern, andererseits werden frische Bakterien in ihrem Stoffwechsel weitgehende Anpassung an das Nährsubstrat zeigen.

Versuche über die Weiteroxydation der Essigsäure.

Diese unter der Bezeichnung „Überoxydation" bekannte Erscheinung mußte sich, falls die benutzten Bakterien sie zeigten, bei längerer Versuchsdauer im Barcroftversuch bei der Benutzung stark essigsäurehaltiger Substrate mit einiger Sicherheit nachweisen lassen.

XIV past. Es gelangten nachfolgende Ansätze zur Verwendung. Versuchstage 29./30. 1. 1929. Temp. 28,70°.

Digitized by Google

	I	II	III	IV	V
Bakteriensuspensionen .	←	jeweils 1 ccm = 6,4 mg			→
$^m/_5$-Acetatpuffer p_H 5,6 .	1	—	—	—	—
$^m/_5$-Phosphatpuffer p_H 6,0	—	5	5	—	—
Physiol. Kochsalzlösung .	—	—	—	9	6,5
$^m/_5$-Essigsäure	—	—	2,5	—	2,5

Min.	I	II	III	IV	V
60	51	3	102		
120	67	3	7		
180	88	4	6	↓	↓
240	—	—	—	22	141
480	—	—	—	19	14
600	—	—	—	5	0

Die Versuchsansätze II—V wurden mit XIII orl. (1 ccm = 8,0 mg) wiederholt. Beide Stämme waren erst 1—2 Tage alt, daher ist die „Restatmung" verhältnismäßig groß.

Min.	IIa	IIIa	IVa	Va
60	7	102		
120	1	18		
180	2	3	↓	↓
240	—	—	8	108
480	—	—	10	24
600	—	—	8	2

Die nicht genügend gepufferten essigsäurehaltigen Ansätze zeigen zunächst eine erhöhte Sauerstoffaufnahme, die wahrscheinlich auf Stimulierung der Restoxydation zurückzuführen ist (S. 43). Der Sauerstoffverbrauch flaut aber bald ab und bleibt schließlich in allen Röhren seinem Betrag nach gleich, ungeachtet der Gegenwart oder Abwesenheit von Essigsäure.

Diese Befunde decken sich mit den Ergebnissen früherer Versuche über die Weiteroxydation der Essigsäure, die in größeren Ansätzen während mehrerer Wochen durchgeführt worden waren. Auch damals wurde anfänglich ein mäßiger Sauerstoffverbrauch beobachtet. Es gelang aber bei aller Sorgfalt nicht, auch nur Spuren von Bernsteinsäure, die vermutlich das erste Produkt der Weiteroxydation sein dürfte, und die, wie ebenfalls untersucht wurde, von Essigbakterien aus junger und alter Kultur nicht weiterverarbeitet wird, aufzufinden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die durch Bereitstellung von Mitteln die vorliegende Untersuchung ermöglichte, bin ich zu besonderem Dank verpflichtet.

Digitized by Google

Über Phäo- und Phyllerythro-porphyrine;[1])

von *Hans Fischer* und *Rudolf Bäumler*.

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München.]

Mit 12 Figuren im Text.

(Eingelaufen am 11. Juli 1929).

Von Willstätter sind zahlreiche hochmolekulare Abbauprodukte des Chlorophylls erhalten worden, die Phäophorbide, die Chlorine und Rhodine, im Vergleich zum Hämin sauerstoffreiche Körper. Sie stehen noch in mehr oder weniger nahen Beziehungen zum Chlorophyll und ihre Konstitutionsaufklärung ist wichtig. Willstätter hat die oben genannten Körper mit Hilfe von alkoholischem Kali in Porphyrine übergeführt, in Mono- und zahlreiche Dicarbonsäuren, die durch eine Untersuchung von Treibs und Wiedemann auf eine einfachere Basis gestellt worden sind. Nur vier Porphyrine sind nach Willstätters Methoden isolierbar, die zweicarboxyligen, Verdo- und Rhodoporphyrin, und die eincarboxyligen, Pyrro- und Phylloporphyrin.

Wir haben uns zunächst zum Ziel gesetzt, Porphyrine mit höherem Sauerstoffgehalt zu gewinnen, ein Problem, das nach verschiedenen Richtungen hin Interesse bietet. Zunächst einmal ist die Anzahl der Carboxylgruppen im Chlorophyll noch nicht exakt bewiesen; Willstätter nimmt drei an. Die Kenntnis der Porphyrine ist nun durch die Synthese weit vorangeschritten, Porphin-tri- und -tetrapropionsäuren sind bekannt; sie sind durch große Stabilität ausgezeichnet, ihre Carboxylgruppen haften fest. Beim alkalischen Abbau tritt entweder in geringem Umfang Chlorinbildung ein oder weitgehende Aufspaltung, aber Monocarbonsäuren wie beim Abbau des Chlorophylls und seiner hochmolekularen Umwandlungsprodukte entstehen

[1]) VII. Mittlg. zur Kenntnis der Chlorophylle. (VI. Mittlg. siehe A. 471, 235 [1929]).

Digitized by Google

nicht. Mithin kommen Polypropionsäuren für die Konstitution des Chlorophylls nicht in Frage, wie wir als Arbeitshypothese zunächst in Betracht zogen. Rhodoporphyrin, das beim tiefgehenden Abbau des Chlorophylls erhalten wird, besitzt eine Propionsäure- Seitenkette und eine Kern-Carboxylgruppe. Ob im Chlorophyll selbst nun diese bereits vorgebildet enthalten ist, dafür fehlen auch noch Beweise, der über die zwei Carboxylgruppen hinweg überzählige Sauerstoff muß aber noch in anderer Bindungsweise enthalten sein und deshalb bieten Porphyrine mit mehr als vier bzw. zwei Atomen Sauerstoff großes Interesse, eine Aufgabe, die auch auf synthetischem Wege mit Erfolg bearbeitet wird. Über diese Versuche wird demnächst berichtet. Analytisch muß aber auch nach sauerstoffreichen Porphyrinen gefahndet werden, denn für die Synthese chlorophyllähnlicher Körper können diese als Ausgangsmaterial dienen, da die Rückverwandlung von Porphyrin in Rhodin und Chlorin prinzipiell möglich ist. Analytisch boten sauerstoffreiche Porphyrine auch deshalb noch ein besonderes Interesse, weil auf biologischem Wege Chlorophyll zu einem Porphyrin abgebaut wird. Es ist dies das Phylloerythrin von Löbisch und Fischler[1]), das auch Marchlewski[2]) näher untersucht hat und das auf Grund unserer Untersuchungen als Porphyrin[3]) anzusprechen ist. Dieses Phylloerythrin tritt in der Galle nach Chlorophylleingabe auf; es besitzt die Zusammensetzung $C_{33}H_{36}N_4O_6$, enthält also noch genau soviel Sauerstoff wie Chlorophyll selbst, wenn Phytol und Methanol nicht mit berücksichtigt werden und verhält sich wie ein Anhydrid, das zum Salz aufspaltbar ist, wie auch jüngst wieder Noack[4]) bestätigt hat.

Das Phylloerythrin entsteht sicherlich auf reduktivem Wege und wir bemühten uns deshalb Chlorophyll bzw. seine Derivate mit milden Reduktionsmitteln zu behandeln, in der Erwartung, von hier aus zu Phylloerythrin oder anderen Porphyrinen zu kommen. Diese Erwartung bestätigte sich. Wir haben neue Porphyrine erhalten, die alle durch hervor-

[1]) M. 159 (1903). [3]) H. 43, 464 (1904/05), H. 45, 466 (1905).
[2]) H. 143, 3 (1925). [4]) H. 182, 24 (1929).

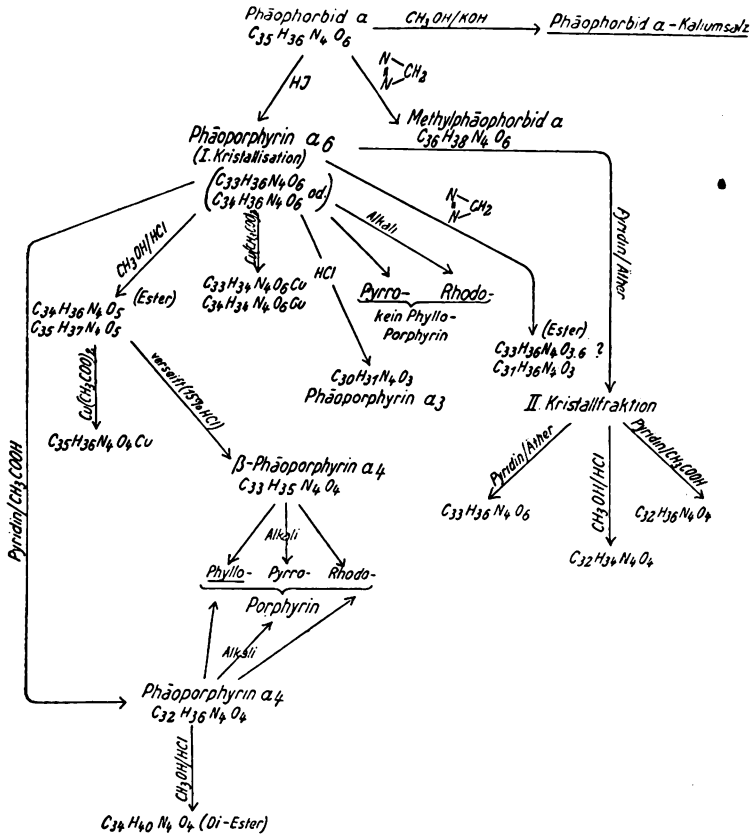
Digitized by Google

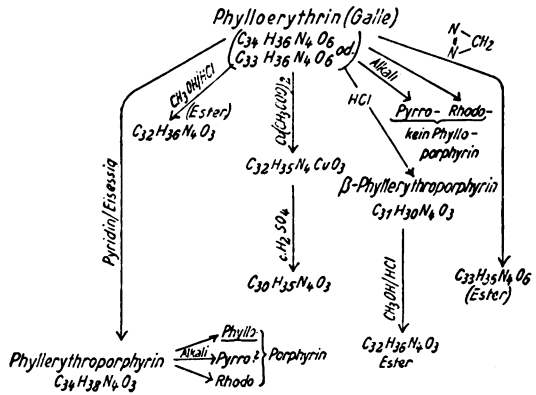
ragende Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet sind, nur tritt auch hier wieder dieselbe Komplikation auf wie bei den bereits bekannten hochmolekularen Ab- bzw. Umbaukörpern, die Willstätter bereits untersucht hat, d. h. es werden durch relativ geringfügige Eingriffe scheinbar weitgehende Veränderungen hervorgerufen.

Eines der schlagendsten Beispiele hierfür haben wir bei dem Versuch der Gewinnung von Chlorin e aus Phäophorbid a kennengelernt. Chlorin e ist von Willstätter aus Phäophytin sowie Chlorophyllid durch 30 Sekunden lange Verseifung mit alkoholischem Kali neben Rhodin g erhalten worden. Chlorin e ist in seinen spektroskopischen Eigenschaften dem Phäophorbid a sehr ähnlich[1]) und man könnte versucht sein die beiden als nahe verwandt anzunehmen, wie Willstätter dies auch[2]) ausgedrückt hat. Er schreibt dort: „Durch die Verseifung von Chlorophyll und den anderen Chlorophylliden in der Hitze entstehen Iso-chlorophyllinsalze a und b, diese sind nichts anderes, als die Magnesiumderivate von Phytochlorin e und Phytorhodin g.“ Allerdings ist vier Seiten später angegeben: .... „Daß Phytochlorin e nicht die den Estern Phäophytin und Methylphäophorbid zugrundeliegende Carbonsäure ist.“ Letztere Auffassung ist offensichtlich die richtige, denn Phäophorbid a gibt bei dem der Darstellung von Chlorin e entsprechenden Verseifungsverfahren nicht Chlorin e, sondern ein neues Chlorin, das spektroskopisch der Salzsäurezahl und allen sonstigen geprüften Eigenschaften nach identisch ist mit Chlorin e, das aber nach der Analyse von ihm total verschieden ist, es enthält 8 Sauerstoffatome und ist weiter durch viel größere Stabilität ausgezeichnet wie Chlorin e, indem es Erhitzen auf 100° ohne Veränderung aushält. Diese Beobachtung ist vielleicht auch geeignet die verschiedenen Befunde von Willstätter einerseits und Treibs und Wiedemann[3]) anderseits über die Zusammensetzung des Chlorins e zu erklären. Willstätter fand die Zusammensetzung zu O_5 und O_6,

[1]) Willstätter u. Stoll: Untersuchungen über Chlorophyll, S. 300.
[2]) Willstätter u. Stoll: Untersuchungen über Chlorophyll, S. 296.
[3]) A. 466, 266 (1928).

Digitized by Google





Digitized by Google

während Treibs und Wiedemann O_7 feststellten. Vielleicht vermag Chlorin e verschiedenartige Hydrate zu bilden, deren Entstehung von den jeweiligen Bedingungen abhängig ist, wobei Katalysatoren auch noch eine Rolle spielen mögen.

Bei der milden Reduktion des Chlorophylls und seiner Derivate bedienten wir uns vorwiegend der Reduktionsmethode mit Eisessig–Jodwasserstoff. Die komplizierten Resultate lassen sich am besten an dem vorstehenden Übersichtsschema überblicken.

Phäophorbid a hat nach Willstätter 5 Sauerstoffatome, ist ein Monomethylester. Auf Grund unserer Analysen kommt dem Phäophorbid ein Sauerstoffatom mehr zu und in diesem Sinne spricht auch der weitere Umbau von Phäophorbid a mit Jodwasserstoff. Phäophorbid a wird bei kurzer Behandlung mit verdünntem Eisessig–Jodwasserstoff in das Phäoporphyrin a_6 übergeführt, welchem die Formel $C_{33}H_{36}O_6N_4$ zukommt.

Um die Herkunft des Porphyrins aus Phäophorbid anzugeben, setzen wir vor „Porphyrin" „Phäo"; die Abstammung von Phäophorbid a wird durch den Buchstaben a angedeutet, der Index 6 zeigt die sechs Sauerstoffatome des Porphyrins an. Die Porphyrine, die sich von Phylloerythrin ableiten, werden als „Phyllerythro-porphyrine" bezeichnet, die aus Phytochlorinen als „Phyto-porphyrine" mit Anhängung des Buchstabens des Stammchlorins.

Die Analysen sind mit 34 C-Atomen im Molekül kaum zu vereinbaren, wie nach seiner Herkunft aus Phäophorbid eigentlich zu erwarten wäre. Da bei der Behandlung mit Eisessig–Jodwasserstoff bis jetzt eine Abspaltung von Kohlendioxyd nicht beobachtet ist, müßte man für Phäophorbid a konsequenterweise zu einer Formel mit 34 C-Atomen kommen, nachdem ja Phäophorbid a ein Monomethylester ist. Ob Ameisensäure-Abspaltung bei diesem Übergang erfolgt, muß noch genau untersucht werden. Phäophorbid kann auch nicht als ein Äthylester aufgefaßt werden, da Phäophorbid a mit Methylalkohol allein dargestellt das gleiche Analysenresultat ergibt. Diese Differenz um ein C-Atom muß noch durch weitere Umsetzungen aufgeklärt werden. Dagegen ist am Sauerstoffgehalt zu O_6 des Phäoporphyrins a_6 kein Zweifel und sollte hiernach auch Phäophorbid a sechs Sauerstoffatome

Digitized by Google

enthalten. In diesem Sinne spricht auch das Analysenresultat des Veresterungsproduktes von Phäophorbid a mit Diazomethan, das leider nur in sehr schlechter Ausbeute entsteht und dessen Abbau noch nicht weiter durchgeführt werden konnte. Die Analysenresultate sind aber auch hier nur mit 6 Sauerstoffatomen zu vereinbaren.

Hier und im folgenden schwanken oft die Kohlenstoffwerte bei den Analysen.

Wir vertreten auch in der Chlorophyllreihe den gleichen Standpunkt wie seinerzeit beim Hämin, daß die weitere Kenntnis der richtigen Sachlage schneller durch neue Abbau- und Umbauversuche — wobei insbesondere auf eventuelle Abspaltung von Atomgruppen geachtet werden muß — gefördert wird, als durch Wiederholung von Analysen, wobei ja subjektive Einflüsse auch bei größter Objektivität oft schwer zu vermeiden sind. Das Zurückhalten von Lösungsmitteln ist nicht gänzlich von der Hand zu weisen, dazu kommt noch die große Absorptionsfähigkeit dieser Körper, die sich im hartnäckigen Zurückhalten von Asche oft kundgibt, die notorische Schwerverbrennlichkeit und die geringen Differenzen bei den relativ großen Molekülen bei einem Unterschied von einem oder zwei C-Atomen.

Die Veresterung von Phäoporphyrin a_6 wurde vergleichend mit Methylalkohol–Chlorwasserstoff einerseits und Diazomethan andererseits durchgeführt. In beiden Fällen entstanden schön krystallisierte Ester, die sich im Schmelzpunkt scharf unterschieden; ersterer schmilzt bei 259°, letzterer bei 243°. Mischschmelzp. 7° Depression.

Eigenartig waren die Analysenresultate der beiden Ester. Der Methylalkohol–Chlorwasserstoff-Ester ergab die Formel $C_{35}H_{37}N_4O_6$, wobei auch noch Werte mit 34 C-Atomen mit in Frage kommen. Der Ester mit Diazomethan dagegen erweckt den Eindruck, als ob ein Abbau erfolgt sei. Seine Analysenzahlen stimmen auf einen Sauerstoffgehalt von O_3. Da die Ausbeute des Esters mit Diazomethan jedoch noch sehr schlecht ist, ist die Möglichkeit einer sekundären Reaktion nicht von der Hand zu weisen und wir wollen seine Analysenresultate vorläufig nicht mit in die Diskussion hineinziehen. Sein Abbau muß ja weitere Aufklärung bringen. Nimmt man Carbonylsauerstoff im Chlorophyll an, so ist ja auch Umsetzung mit Diazomethan

Digitized by Google

im Sinne von Schlotterbeck[1]), Arndt[2]) und Meerwein[3]) möglich.

Der mit Methylalkohol–HCl dargestellte Ester gab ein schön krystallisiertes Kupfersalz, dessen Analysenzahlen merkwürdigerweise auf $C_{35}H_{36}N_4O_4Cu$ stimmen; mithin ist bei der Kupfersalzbildung eine Verringerung im Sauerstoffgehalt eingetreten. Die Darstellung des Kupfersalzes erfolgt in üblicher Weise mit Eisessig und Kupferacetat, der spektroskopische Befund beweist die komplexe Bindung des Kupfers. Die Verringerung des Sauerstoffgehaltes in der Chlorophyllreihe bei Komplexsalzbildung mit Kupfer wurde zum erstenmal beim Phylloerythrin[4]) beobachtet, wir kommen auf sie noch später zurück. Bei der Verseifung des Esters mit 15-proz. Salzsäure vollzieht sich offensichtlich die gleiche Reaktion, denn auch hier stimmen die Analysen des gut krystallisierten Porphyrins, das wir als β-Phäoporphyrin a_4 bezeichnen, auf $C_{33}H_{35}N_4O_4$, also wieder die Verringerung im Sauerstoffgehalt. Nach dem analytischen Befund steht dieses Porphyrin dem Rhodoporphyrin nahe, hat aber ein Kohlenstoffatom mehr. Spektroskopisch ist der Körper von diesem weitgehend verschieden, das Spektrum ist völlig identisch mit dem des Phäoporphyrins a_6, seines Ausgangsmaterials, des Esters und dem des gleich zu besprechenden Porphyrins, das durch Salzsäureabbau aus Phäoporphyrin a_6 entsteht und die Bezeichnung Phäoporphyrin a_3 erhält, sowie mit Phäoporphyrin a_4 und Phylloerythrin (vgl. unten). Man kommt also vom Phäoporphyrin a_6 auf dem Umweg über seinen Ester zu β-Phäoporphyrin a_4. Derselbe oder ein sehr ähnlicher Abbau läßt sich auch aus Phäoporphyrin a_6 durch bloßes Umkrystallisieren aus Pyridin–Eisessig herbeiführen. Es entsteht so ein schön krystallisiertes Porphyrin, das wir als Phäoporphyrin a_4 bezeichnen, dem die Formel C_{32} (oder C_{33}) $H_{36}N_4O_4$ zukommt; es ist spektroskopisch restlos identisch mit β-Phäoporphyrin a_4 und es besteht die Möglichkeit der Identität beider Körper

---

[1]) B. 42, 2559 (1909). [2]) Z. Ang. 40, 1099 (1927).
[3]) B. 61, 1840 (1928). [4]) H. 96, 292 (1916).

Digitized by Google

sowie der Isomerie mit Rhodoporphyrin. In letzterem Fall müßte auch β-Phäoporphyrin a_4 32 C-Atome besitzen. Die Analyse weiterer Derivate wird hierüber wohl die Entscheidung bringen.

Beide Porphyrine stehen der analytischen Zusammensetzung nach nahe den Willstätterschen Rubi-, Erythro-, Cyanoporphyrin usw., die von Willstätter beim alkalischen Abbau aus der Iso-Chlorophyllinreihe erhalten wurden und bemerkenswerterweise stimmen bei Willstätter die Analysenzahlen dieser Porphyrine besser auf 33 Kohlenstoffatome, obwohl sie dem Rhodoporphyrin nahestehen, das auf Grund unserer Untersuchungen mit Sicherheit 32 Kohlenstoffatome besitzt. Leider sind von Willstätter keine spektroskopischen Befunde über diese Porphyrine mitgeteilt, es fehlen auch Angaben über die Schmelzpunkte der Ester, so daß keine Möglichkeit des Vergleichs mit den genannten Porphyrinen besteht.

In den Salzsäurezahlen sind Ähnlichkeiten, wir halten jedoch die Salzsäurezahl allein nicht für geeignet, um Entscheidungen über Identität und Nichtidentität zu treffen. Oft haben wir beobachtet, auch bei synthetischen Porphyrinen, daß aus Äther, in dem Porphyrin in relativ hoher Konzentration vorhanden war, beträchtliche Mengen des Porphyrins mit Salzsäure bedeutend niedrigerer Konzentration ausgezogen werden konnten; dadurch wird natürlich der Wert der Salzsäurezahl absolut nicht herabgesetzt, sie ist für die Charakterisierung der Porphyrine nach wie vor wichtig, nur muß, wie schon Willstätter betont hat, sie mit verdünnten ätherischen Lösungen der Porphyrine durchgeführt werden und kann allein über Identität und Nichtidentität der Porphyrine nicht entscheiden.

Wir haben auch hier versucht, durch Abbau zu den bekannten, wohl charakterisierten Porphyrinen, nämlich Pyrro-, Phyllo- und Rhodoporphyrin, weiteren Einblick in die Konstitution der neuen Porphyrine zu gewinnen. Hierbei ergaben sich höchst überraschende und eigenartige Resultate. Phäophorbid a verhält sich beim alkalischen Abbau genau so wie Chlorin e, Phäophorbid b wie Rhodin g, in Bestätigung der Untersuchungsresultate von Treibs und Wiedemann bei Chlorin e und Rhodin g. Es gibt die Dicarbonsäuren, Verdo- und Rhodoporphyrin, und die Monocarbonsäuren, Phyllo- und Pyrroporphyrin. Anders

Digitized by Google

verhält sich das Phäoporphyrin a_6, das ja aus Phäophorbid a durch milde Behandlung mit Jodwasserstoff entsteht. Hier tritt beim Abbau keine Spur von Phyllo- und Verdoporphyrin auf, lediglich Rhodo- und Pyrroporphyrin, Körper, die in bezug auf die Konstitutionsbetrachtungen einander gleichwertig sind, denn Rhodoporphyrin ist ja nichts anderes als ein carboxyliertes Pyrroporphyrin. Offenbar wird die „Phyllo-Konstitution" im Phäphorbid a durch die Jodwasserstoffbehandlung ausgeschieden und es lag nahe, Phylloporphyrin selbst der gleichen Reaktion zu unterwerfen, das dann ja in Pyrroporphyrin übergehen müßte. In der Tat entsteht so glatt aus Phyllo- das Pyrroporphyrin. Eine Abspaltung von Jodmethyl erfolgt hierbei nicht, auch nicht unter den energischsten Bedingungen des Erhitzens von Phylloporphyrin mit Jodwasserstoffsäure bei 250°, wie die negative Mikro-Zeiselbestimmung ergab. Als wir aber nun weiter Phäoporphyrin a_4 und β-Phäoporphyrin a_4 dem üblichen Abbau mit alkoholischem Kali unterwarfen, entstand aus beiden gleichmäßig *Phyllo*porphyrin, Pyrro- und Rhodoporphyrin. Der Befund des Phylloporphyrins ist von großer Wichtigkeit. Er beweist die leichte künstliche Bildung der „Phyllo-Konstitution" unter mildesten Bedingungen. Bei der Behandlung mit Eisessig und wahrscheinlich auch Methylalkohol–Chlorwasserstoff erfolgt offensichtlich im Molekül die Umlagerung zu der „Phyllo-Konstitution" und diese Versuche sprechen für einfache Isomerisation bei der Phylloporphyrinentstehung. Welcher Art diese Isomerisation ist, bleibt vorläufig noch ungeklärt.[1]) Wir sind bemüht, die Umwandlung von Pyrroporphyrin in Phylloporphyrin zu vollziehen, die hier die Entscheidung bringen muß. Auch ergibt sich die Möglichkeit, daß die „Phyllo-Konstitution" überhaupt nicht primär im Chlorophyll enthalten ist, sondern sekundär bei der Verarbeitung erst die Isomerisation im Grundsystem erfolgt. Wenn diese Annahme richtig wäre, würde sich natürlich die Chlorophyllchemie ganz bedeutend vereinfachen.

---

[1]) Vgl. auch A. 466, 200 (1928).

Digitized by Google

Wie bereits hervorgehoben, sind die Porphyrine, die beim Eisessig–Jodwasserstoffabbau aus Phäophorbid a entstehen, miteinander spektroskopisch identisch und ebenso mit Phylloerythrin, dem biologischen Abbauprodukt des Chlorophylls. Phylloerythrin besitzt keinen Schmelzpunkt und zur Frage der Identität zwischen Phylloerythrin und Phäoporphyrin a_6 war es notwendig, krystallisierte Derivate mit Schmelzpunkt heranzuziehen, um durch Mischschmelzpunkte dann die Identität oder Verschiedenheit nachzuweisen. Wir haben das Phylloerythrin den gleichen Reaktionen unterworfen wie Phäoporphyrin a_6 (vgl. Übersichtstafel) und haben aus ihm sowohl mit Diazomethan wie mit Methylalkohol–Chlorwasserstoff schön krystallisierte Ester erhalten, eine Reaktion, die einigermaßen auffällig ist, besonders die mit Diazomethan, denn Phylloerythrin macht in seinen Eigenschaften den Eindruck eines Anhydrids. Offenbar sind in ihm doch freie Carboxylgruppen enthalten und die Unlöslichkeit in Alkali ist wegen des schwer löslichen Salzes nicht entscheidend. Der aktive Wasserstoff wurde zu 6 gefunden und hiernach müssen auch neben den Imingruppen der Pyrrolkerne noch OH-Gruppen enthalten sein.

Die beiden Ester sind spektroskopisch miteinander identisch; im Schmelzpunkt besteht ein Unterschied von 2°, der mit Methylalkohol–HCl gewonnene Ester schmilzt bei 263°, der mit Diazomethan bei 261°. Im Mischschmelzpunkt geben die beiden überraschenderweise keine Depression, obwohl ein beträchtlicher Unterschied in der elementaren Zusammensetzung besteht, also bestimmt Verschiedenheit vorhanden ist. Spektroskopisch war bereits Phylloerythrin mit Phäoporphyrin a_6 vollkommen identisch[1]),

[1]) In einer vorläufigen Mitteilung [H. 182, 36 (1929)] berichtet Noack über die Eisessig–Jodwasserstoffreduktion eines Chlorophyllgemisches (a + b). Er erhielt dunkel olivgrüne Krystallblättchen, deren Absorptionsspektrum fast völlig mit dem des Phylloerythrins übereinstimmte. Seine Angaben über die Löslichkeitsverhältnisse zeigen, daß noch ein Gemisch vorlag, was ja auch erklärlich ist, nachdem selbst bei Verwendung von reinem Phäophorbid a mindestens zwei ver-

Digitized by Google

auch bei der Projektion übereinander, die Krystallform ist außerordentlich ähnlich, wie Herr Prof. Steinmetz festgestellt hat. Er teilte uns mit (näheres vgl. S. 94 u. 116): „Eine Identität ist nicht mit Sicherheit zu behaupten, aber auch nicht ganz abzulehnen." Der mit Alkohol bereitete Ester von Phäoporphyrin a_6 gleicht dem Ester aus Phylloerythrin und nach zweckentsprechender Reinigung tritt mit dem Ester aus Phylloerythrin beim Mischschmelzpunkt keine Depression ein, wie wir des öfteren festgestellt haben, Versuche, die jederzeit reproduzierbar sind. So ist es verständlich, daß wir Phäoporphyrin a_6 und Phylloerythrin zunächst[1]) für identisch gehalten haben, aber die Ester sind bereits in der elementaren Zusammensetzung verschieden und der saure Abbau von Phäoporphyrin a_6 und Phylloerythrin ergibt wieder Abweichungen, so daß die Identität nicht aufrecht zu halten ist. Dagegen bestehen sehr nahe verwandtschaftliche Beziehungen, wie der alkalische Abbau zeigt. Dieser verläuft beim Phylloerythrin genau so wie beim Phäoporphyrin a_6, d. h. auch hier werden Rhodo- und Pyrroporphyrin erhalten. Phylloporphyrin konnte unter keinen Umständen, auch nicht spektroskopisch, identifiziert werden. Beim Umkrystallisieren aus Pyridin–Eisessig tritt mit Phylloerythrin schon (vgl. die Tafel) ein weitgehender Abbau ein, insofern, als die Analysenzahlen des gut krystallisierten Porphyrins auf $C_{34}H_{38}N_4O_3$ stimmen. Das Porphyrin selbst bezeichnen wir als Phyllerythroporphyrin. Durch das Umkrystallisieren aus Pyridin—Eisessig ist beim Phylloerythrin wieder wie beim Phäoporphyrin a_6 eine prinzipielle Konstitutionsänderung vor sich gegangen, die durch den alkalischen Abbau aufgedeckt wird. Hierbei erscheint wieder neben Pyrro- und Rhodoporphyrin *Phyllo*-porphyrin, das durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt des Esters identifiziert wurde. Auch hier

schiedene, allerdings einander spektroskopisch sehr nahe stehende Körper neben Chlorin erhalten werden.

[1]) H. Fischer u. R. Bäumler, Überführung von Chlorophyllderivaten in Phylloerythrin. Sitz.-Ber. der Bayr. Akademie d. Wissenschaften 1929, S. 77.

Digitized by Google

wird also durch bloße Behandlung mit Pyridin–Eisessig die Umlagerung des Phylloerythrins zur „Phyllo-Konstitution" hervorgerufen. Pyrroporphyrin läßt sich durch analoge Behandlung mit Pyridin–Eisessig nicht in Phylloporphyrin umlagern, es muß also diese Umwandlung bedingt sein durch die Art der Bindung der Pyrrolkerne im Phylloerythrin und im Phäoporphyrin a_6 und hängt vermutlich mit dem Sauerstoffgehalt zusammen. Nicht unwichtig erscheint uns die Tatsache des Nichtentstehens von Phylloporphyrin gerade aus Phylloerythrin. Phylloerythrin ist ja ein Naturkörper und Noack betont die Beziehungen des Phylloerythrins zu Proto-Chlorophyll. Er faßt letzteres (mit Monteverde und Lubimenko) als eine Vorstufe des Chlorophylls auf, ohne indessen hierfür Beweise zu bringen. Die Tatsache des spurenweisen Auftretens des Protochlorophylls in im Dunkeln gezüchteten Pflanzen und der Anreicherung in den Samenhäuten der Cucurbitaceen scheint uns viel eher dafür zu sprechen, daß in ihm ein Abbauprodukt des Chlorophylls vorliegt.

Der Salzsäureabbau des Phylloerythrins führt ebenfalls zu einer Verminderung im Sauerstoffgehalt (merkwürdigerweise auch im Kohlenstoffgehalt, vgl. hierzu die Bemerkung auf S. 70); das schön krystallisierte Porphyrin wäre als β-Phyllerythro-porphyrin zu bezeichnen. Es läßt sich verestern mit Methylalkohol–Chlorwasserstoff zu einem Ester vom Schmelzp. 263°, der mit dem entsprechenden Ester aus Phylloerythrin keine Depression gab, offenbar also mit diesem identisch ist, ein auch durch die Elementaranalyse bestätigtes Resultat.

Endlich haben wir das Phylloerythrin auch in das Kupfersalz übergeführt und auch hier wieder, wie schon früher festgestellt, ein schön krystallisiertes Kupfersalz erhalten mit vermindertem Sauerstoff gegenüber dem Ausgangsmaterial. Die Elementaranalyse stimmte am besten auf die Formel $C_{32}H_{35}N_4CuO_3$. Mit konz. Schwefelsäure läßt sich das Kupfer wieder entfernen und man erhält ein neues Porphyrin, das nach der Elementaranalyse die Zusammensetzung $C_{30}H_{35}N_4O_3$ besitzt. Der Abbau all dieser

Digitized by Google

neuen Körper wird systematisch durchgeführt werden. Alle Porphyrine sollen wieder rückwärts in Chlorine verwandelt werden, und zwar nach möglichst verschiedenen Methoden, wobei insbesondere neben der Behandlung der Eisensalze mit Natrium–Amylalkohol auch die Oxydation mit Hilfe von Wasserstoffsuperoxyd zu Chlorinen durchgeführt werden soll. Natürlich sind wir uns dabei wohl bewußt, daß Chlorin, Phäophorbid und Chlorophyllid in nahen verwandtschaftlichen Beziehungen stehen, doch aber in der Konstitution nicht identisch sind, wie dies bereits Willstätter hervorgehoben hat. Auch wir sind auf entscheidende Unterschiede gestoßen. So gibt Chlorin e, wie demnächst mitgeteilt wird, bei der Behandlung mit Jodwasserstoff ein schön krystallisiertes Porphyrin mit fünf Sauerstoffatomen, das spektroskopisch total verschieden ist von dem aus Phäophorbid erhaltenen (mit Moldenhauer). Hiernach könnte man schließen, daß Chlorin e bereits erheblich vom Chlorophyll in der Konstitution abweicht. Zwischen Phäophorbid, Phäophytin und Chlorophyllid scheinen jedoch auf Grund unserer Untersuchungen keine sehr weitgehenden Unterschiede zu bestehen, denn alle drei Körper gaben bei der Jodwasserstoffreduktion das gleiche Phäoporphyrin a_6, bewiesen durch übereinstimmenden spektroskopischen Befund, Elementaranalyse und sonstige Eigenschaften. Von Phäoporphyrin a_6 aus oder von Phylloerythrin, Porphyrinen, die sich schon überaus nahe stehen, muß dann rückwärts die Synthese des Chlorophylls in Angriff genommen werden. Die Voraussetzung dafür ist die Synthese des Phäoporphyrins a_6 und des Phyllo-erythrins, eine Aufgabe, die wohl lösbar sein wird.

Um in der Frage der analytischen Zusammensetzung von Phäophorbid a weiter zu kommen, haben wir versucht, die Komplexsalze mit heranzuziehen, von denen das Eisensalz naturgemäß ein besonderes Interesse bot. In der Tat gelang die Darstellung, jedoch tritt die Komplexsalz-Bildung, die sich durch typische Spektralerscheinungen verrät, nur langsam in der Hitze ein, so daß etwa 2 bis 3 Minuten in Eisessig mit Ferroacetat gekocht werden muß,

Digitized by Google

ein Verfahren, das, wie bereits ausgeführt ist, im Chlorophyllgebiet leicht zu sekundären, weitgehenden Änderungen Anlaß gibt. Es steht deswegen nicht fest, ob das schön krystallisierte Eisensalz tatsächlich dem intakten Phäophorbid noch entspricht. Die Analysenzahlen sind gut zu vereinbaren mit einem Gehalt von 1 Mol. Eisessig.[1])

Nach der gleichen Methode versuchten wir auch das Chlorin e in das Eisensalz überzuführen, aber mit negativem Erfolg. Dies bestätigt die Auffassung der Verschiedenheit von Chlorin e und Phäophorbid a, die ja bereits Willstätter vertreten hat.

Wir haben dann Phäophorbid a auf 100—110° im Vakuum erhitzt, dabei tritt eine Gewichtsabnahme ein, die einer Abspaltung von etwa 1 Mol. Kohlendioxyd entspricht. Bei höherer Temperatur tritt totale Zersetzung ein. Diese totale Zerstörung ist sehr merkwürdig; in der Häminreihe und bei allen bis jetzt untersuchten Porphyrinen tritt nirgends bei so niedriger Temperatur (150°) vollständige Zerstörung ein. Es muß der Sauerstoff also so gebunden sein, daß das Molekül im ganzen eine außerordentliche Labilisierung erfährt, was am ehesten durch Haften des Sauerstoffs an den α-ständigen Methingruppen erklärt wird. In der Pyrrolreihe werden durch Behandlung mit 70-proc. Schwefelsäure Kerncarboxylgruppen leicht abgespalten in Form von Kohlendioxyd und wir haben deshalb Phäophorbid a dem gleichen Verfahren unterzogen. Die Menge Kohlensäure, die so entbunden wurde, übertraf 1 Molekül. Da auch Rhodoporphyrin beim analogen Verfahren 1 Mol Kohlendioxyd gibt, so kann man hieraus auf das Vorhandensein einer Kerncarboxylgruppe schließen. Der Überschuß an Kohlendioxyd ist wohl durch eine zweite Carboxylgruppe bedingt, deren Bindungsart aber unklar ist, weil ja das Porphinsystem, das dem Chlorophyll zugrunde liegt, nur eine freie Methingruppe besitzt in der noch nicht absolut exakt bewiesenen Voraussetzung, daß tatsächlich der Porphinkern dem Chlorophyll zukommt, wenn dies auch

[1]) Vgl. auch A. 471, 237 (1929).

Digitized by Google

bei der leichten Entstehung der Porphyrine in hohem Maße wahrscheinlich ist.[1])

Beim Chlorophyll und der Mehrzahl seiner Derivate fällt noch im Unterschied zu den Blutfarbstoff-Porphyrinen eine charakteristische Absorption im Rot bei etwa 640 $\mu\mu$ auf, die auch die synthetischen Acetyl-porphyrine zeigen. Es war deswegen das Vorhandensein von Acetyl-Seitenketten nicht von der Hand zu weisen. Wir haben versucht, durch Behandeln mit Schwefelsäure Acetylreste abzuspalten, die ja bei den Pyrrolen durch 70-proc. Schwefelsäure glatt abgesprengt werden. Es ergaben sich jedoch keinerlei Anhaltspunkte für das Vorhandensein von Acetylresten im Phäophorbid.

Über den alkalischen Abbau von Phäophorbid haben wir schon oben berichtet. In einigen Versuchen haben wir hierbei Hydrazinhydrat zugesetzt. Das war in der Zeit, als wir noch das Vorhandensein von Acetylresten im Chlorophyll vermuteten und hofften, auf diese Weise neue Porphyrine vom Typ unserer synthetischen Tetramethyl-triäthyl-porphin-propionsäuren zu erhalten. Es entstand jedoch lediglich *Pyrro-porphyrin.* Phäophorbid haben wir in Alkohol der katalytischen Hydrierung unterworfen, wobei Wasserstoff in wechselnder Menge aufgenommen wird. Hierbei ergab der Abbau eine auffallend gute Phylloporphyrin-Ausbeute. Jedoch müßten diese Versuche, wollte man weitere Schlußfolgerungen ziehen, auf breiterer Basis aufgenommen werden.

Wir haben dann weiter versucht, beim alkalischen Abbau das Erhitzen im Autoklaven zu umgehen und haben deshalb im Silberkolben Phäophorbid a in methylalkoholischem Kali unter Rückfluß abgebaut. Läßt man den Methylalkohol abdestillieren, so entstehen Pyrro-, Phyllo- und Rhodoporphyrin neben Verdoporphyrin, alle in schlechter Ausbeute. Offensichtlich werden durch die Lauge die Porphyrine zerstört, denn die Temperatur steigt bei diesem Versuch bis auf 170°. Arbeitet man ohne Konzentrationsänderung des methyl-

[1]) Vgl. A. 471, 292 (1929).

Digitized by Google

alkoholischen Kali, so entsteht viel Chlorin, das ziemlich stark basisch ist, geht es ja schon in $^1/_2$—1-proc. Salzsäure hinein. Daneben erhielt man als einziges Reaktionsprodukt Rhodoporphyrin, das durch übereinstimmende Spektroskopie und Mischschmelzpunkt der Ester identifiziert wurde. Hierbei ist natürlich das sekundäre Entstehen von Chlorin aus primär entstandenen Porphyrinen durchaus nicht von der Hand zu weisen.

Die *Bestimmung des aktiven Wasserstoffs* ergab bemerkenswerte Resultate. Phäophorbid b wies sechs aktive Wasserstoffatome auf, während Phäophorbid a deren nur 4,3 hat. Hieraus folgt mit einiger Wahrscheinlichkeit, daß der neu hinzutretende Sauerstoff im Phäophorbid b durch Oxygruppen bedingt ist. Spektroskopisch ist Phäophorbid a dem Chlorin e recht ähnlich, trotzdem sind aber diese beiden Körper, wie schon Willstätter festgestellt hat, voneinander weitgehend verschieden. Durch die Zahl der aktiven Wasserstoffatome wird jedoch keine wesentliche Differenz bedingt. Rhodin g enthält 1 Atom aktiven Wasserstoff weniger als Phäophorbid b. Die Zahlen sprechen dafür, daß zwischen den Phäophorbiden und Chlorin e bzw. Rhodin g keine weitgehenden Konstitutionsunterschiede vorhanden sind und insbesondere fällt das eindeutige Mehr an aktivem Wasserstoff gegenüber den Porphyrinen auf. Dagegen haben die neuen sauerstoffreichen Porphyrine relativ viel „aktiven Wasserstoff“ ergeben. Phäoporphyrin a_6 und Phylloerythrin zeigen ihre nahen verwandtschaftlichen Beziehungen auch in dem fast gleich großen Wert aktiven Wasserstoffs, was jedenfalls in dem Sinne spricht, daß beide Körper freie Carboxyl- bzw. Oxygruppen besitzen, worauf ja auch schon die Veresterungsmöglichkeit mit Hilfe von Diazomethan hindeutet. Phäoporphyrin a_4 ergab 6,01 aktiven Wasserstoff, Phyllerythro-porphyrin 4,3. Der hohe Gehalt an aktivem Wasserstoff im Phäoporphyrin a_4 fällt auf.[1]) Daß zwischen Phäophorbid a bzw. Chlorin e

[1]) Herrn Diplomingenieur Paul Rothemund sind wir für Durchführung der Bestimmungen zu großem Dank verpflichtet.

Digitized by Google

einerseits und Phäoporphyrin a_6 andererseits, die ja den gleichen Sauerstoffgehalt besitzen, praktisch keine Differenz im aktiven Wasserstoff ist, spricht im Sinne naher verwandtschaftlicher Beziehungen zwischen diesen Körpern, wie oben schon bemerkt. Dagegen enthalten unsere synthetischen Chlorine, entstanden durch Behandlung mit Äthylat oder aus den Eisensalzen mit Amylat, keinen aktiven Wasserstoff. Diese Befunde stimmen mit der schon früher vertretenen Auffassung überein, daß das Chlorin- bzw. Rhodinspektrum durch eine bestimmte Anordnung bzw. Umlagerung im Molekül bedingt ist; das Plus an aktivem Wasserstoff in den Chlorophyllderivaten führt dann, wenn die Porphyrin-Verwandtschaft angenommen wird, wieder zu der Vorstellung des Eintritts von Oxygruppen an den Methingruppen, die das Porphinsystem bzw. Chlorin labil machen, aber vermutlich keinen wesentlichen Einfluß auf die Spektralerscheinungen ausüben. Tritt dagegen der Sauerstoff oxydisch, wie in den Xanthoporphinogenen ein, so erfolgt starke Farbabschwächung, aber auch hier sitzt der Sauerstoff unter allerdings scharf festgelegten Bedingungen locker, denn durch Eisessig–Methylalkohol–Natriumamalgam-Einwirkung wird das zugrundeliegende Porphyrin zurückgebildet.

Daß die synthetischen Chlorine in der Konstitution nicht völlig den bis jetzt bekannten analytischen Chlorinen entsprechen, geht auch weiter aus dem Verhalten von Phäophorbid a und Chlorin e gegen Oxydationsmittel hervor. Die synthetischen Chlorine sind ja leicht schon durch Luftoxydation in Porphyrine umwandelbar.[1]) Diese einfache Reaktion mißlingt sowohl bei Phäophorbid a wie bei Chlorin e; auch durch Zusatz von Oxydationsmitteln gelingt die Überführung in Porphyrin nicht. Die Spektralerscheinungen verschwinden und es tritt offenbar weitgehender oxydativer Abbau ein, der noch genauer studiert werden muß. Die

[1]) H. Fischer u. Helberger, A. 471, 285 (1929). Dagegen scheinen die mit Hilfe von Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd dargestellten Chlorine den natürlichen näher zu stehen.

Digitized by Google

Hinfälligkeit gegen Oxydationsmittel weist aber auch auf Oxygruppen in α-Stellung hin, ebenso die Tatsache der Zersetzung zahlreicher hochmolekularer Chlorophyll-Derivate schon beim Erhitzen auf 150°. Von den synthetischen Porphyrinen besitzt kein einziges eine solche Hinfälligkeit. Weitere analytische und synthetische Arbeiten sind notwendig, um eine weitere Klärung der Sachlage zu schaffen. Angesichts der überaus leichten Porphyrinbildung, die schon bei der Behandlung der Chlorophyll-Derivate mit Eisessig–Jodwasserstoff unter den mildesten Bedingungen erfolgt, halten wir es jedoch für äußerst wahrscheinlich, daß auch dem Chlorophyll der Porphinkern letzten Endes zugrunde liegt.

Durch Vermittlung von Herrn Geheimrat Willstätter, sowie Herrn Direktor Augsberger, Nürnberg, hat uns Herr Prof. Stoll, Direktor der Chemischen Fabrik vorm. Sandoz in Basel, große Mengen Phäophytin zur Verfügung gestellt. Herrn Direktor Stoll, sowie den Herren Willstätter und Augsberger, sind wir zum größten Dank verpflichtet.

Ebenso danken wir der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft für die uns zur Durchführung obiger Untersuchungen zur Verfügung gestellten notwendigen Mittel.

Versuche.

Phäophorbid a.

Es wurde nach der Vorschrift von Willstätter[1]) dargestellt und zur Analyse dreimal aus Äther umextrahiert und bei 78° im Vakuum zur Konstanz getrocknet. Es besteht aus sehr kleinen, nicht besonders gut ausgebildeten, rhombenförmigen Täfelchen, die im Achatmörser ein blauschwarzes Pulver liefern. Zersetzung beim Aufwerfen auf den Block sehr unscharf bei 190—200°.

5,470 mg Subst.: 14,075 mg CO_2, 3,065 mg H_2O, 0,040 mg Asche. — 3,606 mg Subst.: 0,305 ccm N (17°, 715 mm). — 4,064 mg Subst.: 10,370 mg CO_2, 2,270 mg H_2O, 0,025 mg Asche. — 4,351 mg Subst.: 0,362 ccm N (18°, 727 mm). — 4,856 mg Subst.: 1,590 mg AgJ (korr.).

[1]) Willstätter u. Stoll, Chlorophyllbuch, S. 282.

Digitized by Google

$C_{35}H_{36}O_5N_4$	Ber.	C	70,94		H	6,08	N	9,46	1 OCH_3	
$C_{35}H_{36}O_6N_4$	„	„	69,08		„	5,92	„	9,21	„	5,09
	Gef.	„	70,17,	69,59	„	6,28, 6,25	„	9,36, 9,36	„	4,33.

Die bei der Verbrennung erhaltene Asche ist gelbrot gefärbt, jedoch ohne Eisenreaktion.

Um zu besser krystallisierten Präparaten zu gelangen, wurde die durch Ätherextraktion vorgereinigte Substanz aus reinem Alkohol zweimal krystallisiert.[1]) Es entstehen prachtvoll ausgebildete, lebhaft glänzende schwarzblaue Rhomben, die sehr spröde sind (siehe Fig. 1). Zur Analyse bei 35° im Vakuum zur Konstanz getrocknet.

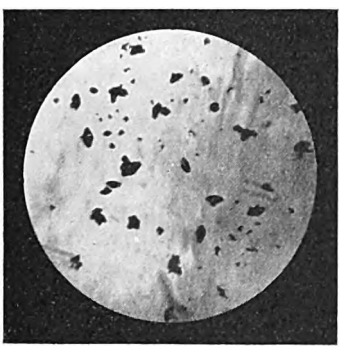


Fig. 1.

4,882 mg Subst.: 12,375 mg CO_2, 2,685 mg H_2O, 0,005 mg Asche. — 2,861 mg Subst.: 0,227 ccm N (18°, 723 mm).

$C_{35}H_{36}N_4O_6$	Ber.	C	69,08	H	5,92	N 9,21
	Gef.	„	69,13	„	6,15	„ 8,85.

Phäophorbid a getrocknet bei 56°. Keine merkliche Abnahme.

4,066 mg Subst.: 10,440 mg CO_2, 2,140 mg H_2O, 0,030 mg Asche. — 2,553 mg Subst.: 0,189 ccm N (12°, 726 mm).

Gef. C 70,03 H 5,89 N 8,47.

Phäophorbid a getrocknet bei 78°. Keine merkliche Abnahme.

4,680 mg Subst.: 11,940 mg CO_2, 2,545 mg H_2O, 0,011 mg Asche. — 4,272 mg Subst.: 0,371 ccm N (19°, 718 mm).

Gef. C 69,58 H 6,08 N 9,59.

---

[1]) Bei der analogen Umfällung von Phäophytin wurde festgestellt, daß die konz. Lösung von reinem Phäophytin in Alkohol 1,7-proc. ist.

Digitized by Google

Zur Vermeidung einer eventuellen Umesterung des Phäophorbids wurde zur Analyse aus Methylalkohol krystallisiert, wobei sehr schöne kleine, dunkelblau-violett glänzende Krystalle erhalten wurden.

Getrocknet bei 78° im Vakuum.

4,104 mg Subst.: 10,400 mg CO_2, 2,260 mg H_2O. — 3,369 mg Subst.: 0,284 ccm N (18°, 726 mm). — 4,576 mg Subst.: 1,600 mg AgJ (korr.).

$C_{35}H_{36}N_4O_6$	Ber.	C 69,08	H 5,92	N 9,21	OCH_3	5,09
	Gef.	„ 69,11	„ 6,16	„ 9,43	„	4,62.

Phäophorbid b.

Es wurde nach der Vorschrift von Willstätter[1]) dargestellt und zur Analyse 3 mal aus Äther umextrahiert, wobei mäßig ausgebildete, kleine, rhombenförmige Täfelchen erhalten wurden, die im Achatmörser ein dunkelblauschwarzes Pulver liefern. Zersetzung beim Aufwerfen auf den Block unscharf bei 215–225°. Getrocknet bei 78° im Vakuum.

4,119 mg Subst.: 10,260 mg CO_2, 2,255 mg H_2O, 0,063 mg Asche. — 5,000 mg Subst.: 0,371 ccm N (19°, 723 mm). — 5,670 mg Subst.: 14,050 mg CO_2, 2,970 mg H_2O, 0,066 mg Asche. — 3,415 mg Subst.: 0,272 ccm N (17°, 715 mm).

$C_{35}H_{36}O_6N_4$	Ber.	C 69,08	H 5,92	N 9,21.
$C_{35}H_{34}O_7N_4$	„	„ 67,52	„ 5,47	„ 9,00.
$C_{35}H_{38}O_7N_4$	„	„ 67,09	„ 6,07	„ 8,94.
	Gef.	„ 67,93, 67,57	„ 6,13, 5,86	„ 8,25, 8,82.

Auch hier war die Eisenreaktion der gelbroten Asche negativ.

Spektroskopische Daten.

Phäophorbid a.	Phäophorbid b.
I. 686,2—648,7 (667,4)	I. 669,6—644,5 (657,0)
II. 619,7—603,5 (611,6)	II. 610,8—594,0 (602,4)
III. (schwach) 568,0—556,0 (562,0)	III. 570,2—562,9 (566,5)
IV. 541,5—529,9 (535,7)	IV. 541,4—518,8 (530,1) ;
V. 517,0—490,5 (503,6) ;	E.-Abs. 471,5.
E.-Abs. 454,3.	

[1]) Willstätter u. Stoll, Chlorophyllbuch, S. 282.

Digitized by Google

Beim Erhitzen der beiden Phäophorbide im Vakuum auf 100—110° verändert sich das Spektrum nicht, jedoch ist eine Gewichtsabnahme zu bemerken, die ungenau etwa 1 Mol CO_2 in beiden Fällen entspricht. Bei 150° werden beide Phäophorbide vollkommen zerstört.

Versuche zum Nachweis von Acetylgruppen im Phäophorbid a, Phäophorbid b und im Phäophytin

0,1 g Phäophorbid a oder b (5 g Phäophytin) wurden mit 70-proc. Schwefelsäure versetzt und 2 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, sodann der Kolbeninhalt einer Wasserdampfdestillation zum Übertreiben der eventuell gebildeten Essigsäure unterworfen. Um ein Überspritzen von Schwefelsäure zu vermeiden, wurde eine mit Glaskugeln gefüllte Kolonne zwischen Kolben und Kühler geschaltet. Nicht schwefelsäurefreie Destillate wurden einer zweiten Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat wurde neutralisiert, zur Trockne verdampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen, filtriert und mit wäßriger Silbernitratlösung versetzt. In beiden Fällen wurde nach Reiben ein krystalliner Silberniederschlag erhalten, jedoch kein Acetat, was die Krystallform (abgestumpfte Doppelpyramiden) und die Unmöglichkeit, aus kochendem Wasser umzukrystallisieren, bewies.

Messung der durch Schwefelsäure abspaltbaren Kohlensäure aus Phäophorbid b.

Es wurde die beim Erhitzen des Phäophorbids mit 70-proc. H_2SO_4 entweichende Kohlensäure auf folgende Art bestimmt:

Durch das dicht verschlossene Reaktionsgefäß wurde ein durch Kalilauge und Natronkalk von Kohlendioxyd vollkommen befreiter Strom von Sauerstoff geleitet, der die beim 2 stündigen Erhitzen des Reaktionsgemisches gebildete Kohlensäure nach dem Trocknen mittels Calciumchlorid durch einen Kaliapparat drückte.

0,1022 g Subst.: 0,0138 g CO_2. Ber. für 2 Mol CO_2 0,0148 g.
0,0986 g „ 0,0116 g CO_2. „ „ 2 „ CO_2 0,0098 g.

In einem dieser Versuche wurden nach Verdünnen der schwefelsauren Lösung mit wenig Wasser beim Abkühlen sehr schön ausgebildete rote Prismen erhalten, die abgesaugt wurden und in Chloroform gelöst. Nach Schütteln mit wenig verdünntem Ammoniak hatte die Chloroformlösung ein scharfes Spektrum:

I. $\underbrace{625{,}0—615{,}2}_{620{,}1}$; II. $\underbrace{602{,}9—595{,}5}_{599{,}2}$; III. $\underbrace{580{,}6—552{,}8}_{566{,}7}$;

IV. $\underbrace{538{,}8—524{,}5}_{531{,}6}$; V. $\underbrace{512{,}3—486{,}2}_{499{,}2}$; E.-Abs. 438,6.

Digitized by Google

Methylphäophorbid a durch Veresterung von Phäophorbid a mit Diazomethan.

Die kalt gesättigte Acetonlösung von Phäophorbid a wird mit einem Überschuß ätherischer Diazomethanlösung versetzt, wobei Stickstoffentwicklung zu beobachten ist. Nach 12 stündigem Stehen wird die Lösung auf dem Wasserbad sehr stark konzentriert und heiß mit dem mehrfachen Volumen Methylalkohol versetzt. Nach längerem Stehen, eventuell Konzentrieren, erhält man mäßig ausgebildete Blättchen. Aus der ätherischen Lösung, die infolge der geringen Löslichkeit des Methylphäophorbids schwer erhältlich ist, wird von $^n/_{100}$-KOH nichts mehr extrahiert, anders als bei Phäophorbid a, das unter diesen Bedingungen sofort und vollständig aus dem Äther extrahiert wird. Kleine Mengen des Methylphäophorbids können infolge ihrer zu großen Löslichkeit in reinem Alkohol nicht aus diesem krystallisiert werden. Zur Analyse wurde deshalb aus Aceton–Methylalkohol durch starkes Einengen und längeres Stehen krystallisiert. Es resultierten mäßig ausgebildete, sehr kleine Blättchen ohne scharfen Schmelzpunkt. Zersetzung 208° (Block).

Zur Analyse wurde bei 100° i. V. getrocknet.

3,102 mg Subst.: 7,925 mg CO_2, 1,780 mg H_2O. — 2,137 mg Subst.: 0,194 ccm N (18°, 713 mm). — 3,387 mg Subst.: 0,317 ccm N (17°, 719 mm). — 3,357 mg Subst.: 2,540 mg AgJ (korr.).

	$C_{36}H_{38}O_5N_4$ (Willstätter)			
Ber.	C 71,28	H 6,27	N 9,24	$2(OCH_3)$ 10,26.
	$C_{35}H_{38}O_5N_4$			
Ber.	C 68,85	H 6,23	N 9,18	$2(OCH_3)$ 10,16.
	$C_{36}H_{38}O_5N_4$			
Ber.	C 69,45	H 6,11	N 9,00	$2(OCH_3)$ 9,97.
Gef.	„ 69,68	„ 6,42	„ 9,99, 10,42	„ 9,99.

Eisensalz aus Phäophorbid a.

Man löst Phäophorbid heiß in Eisessig und gibt eine heiße Lösung von Ferrichlorid in Eisessig zu und kocht unter Zugabe von Natriumacetat, oder man gibt eine heiße Lösung von Ferroacetat zu und kocht unter Kochsalzzugabe so lange, bis die erst schmutziggrüne rot durch-

Digitized by Google

scheinende Lösung rein blaugrün und grün durchscheinend wird, wozu 2—3 Minuten erforderlich sind.

Das neue Spektrum zeigt einen äußerst intensiven scharfen Streifen in Eisessig bei $\underbrace{649{,}0—612{,}1}_{630{,}5}$. In Chloroform scharf bei $\underbrace{644{,}9—623{,}9}_{634{,}4}$. Nach Pyridinzugabe wird das Spektrum verwaschen. Der Hauptstreifen liegt bei $\underbrace{664{,}7—633{,}8}_{649{,}2}$. Nach Hydrazinzugabe wird ein unscharfer Streifen bei $\underbrace{594{,}8—583{,}6}_{589{,}2}$ erhalten.

Zur Aufarbeitung wird die Eisessiglösung mit Chloroform gemischt, durch Verdünnen der Eisessig entfernt, das Chloroform durch Filtrieren getrocknet und im Vakuumexsiccator entfernt. Das Eisensalz, zunächst ein blauer Lack, wird in Eisessig durch möglichst kurzes Aufkochen gelöst, filtriert und heiß mit Petroläther vermischt. Bei längerem Stehen scheiden sich grünblaue Täfelchen ab, die bei länger dauernder Krystallisation leuchtend grün werden. Zur Analyse wurde noch 2 mal aus Eisessig–Petroläther krystallisiert, wobei die Petroläthermenge nicht zu hoch bemessen werden darf, um Verschmierung zu vermeiden.

Getrocknet i. V. bei 78°.

5,081 mg Subst.: 10,635 mg CO_2, 2,360 mg H_2O, 0,543 mg Fe_2O_3. — 2,592 mg Subst.: 0,165 ccm N (24°, 726 mm). — 5,379 mg Subst.: 1,150 mg AgCl.

	$C_{37}H_{42}O_9N_4FeCl$	($C_{35}H_{38}O_7N_4FeCl$ + CH_3COOH)			
Ber.	C 57,20	H 5,41	N 7,21	Fe 7,21	Cl 4,51.
Gef.	„ 57,08	„ 5,20	„ 6,99	„ 7,47	„ 5,29.

Das bei 110° konstant getrocknete Material zeigte eine Abnahme, die jedoch wegen der geringen Substanzmenge nicht genau feststellbar war.

4,042 mg Subst.: 8,590 mg CO_2, 1,895 mg H_2O, 0,446 mg Fe_2O_3. — 3,616 mg Subst.: 0,252 ccm N (20°, 727 mm). — 5,166 mg Subst.: 1,210 mg AgCl.

	$C_{35}H_{38}O_7N_4FeCl$				
Ber.	C 58,57	H 5,29	N 7,81	Fe 7,81	Cl 4,88.
Gef.	„ 57,96	„ 5,25	„ 7,77	„ 7,72	„ 5,79.

Das bereits analysenreine Material wurde einer weiteren Umkrystallisation aus Chloroform–Petroläther unterworfen, es wurden sehr kleine, grün durchscheinende Blättchen erhalten. Getrocknet bei 78° im Vakuum.

Digitized by Google

4,013 mg Subst: 8,540 mg CO_2, 1,895 mg H_2O, 0,440 mg Fe_2O_3. — 3,275 mg Subst.: 0,210 ccm N (19°, 725 mm). — 6,255 mg Subst.: 1,620 mg AgCl.

	$C_{35}H_{38}O_7N_4FeCl$				
Ber.	C 58,57	H 5,29	N 7,81	Fe 7,81	Cl 4,88.
Gef.	„ 58,04	„ 5,28	„ 7,15	„ 7,67	„ 6,41.

Der alkalische Abbau der Phäophorbide.

In Übereinstimmung mit den Befunden beim alkalischen Abbau von Chlorin e und Rhodin g nach Treibs und Wiedemann[1]) wurden auch hier nur Phylloporphyrin, Pyrroporphyrin, Rhodoporphyrin und bei einigen Versuchen in sehr schlechter Ausbeute Verdoporphyrin erhalten. Die Fraktionierungsart war in diesen Fällen die gleiche wie die von Treibs und Wiedemann.

I. Abbau auf Pyrroporphyrin. In einer Silberhülse werden zu 300 mg Phäophorbid a 6 ccm Pyridin und 12 ccm einer heiß gesättigten methylalkoholischen Kalilauge gegeben und im Bombenrohr zunächst 2—3 Stunden auf 135°, dann 2 Stunden auf 150° und schließlich 5—6 Stunden auf 220° erhitzt. Bei der Isolierung resultierte einheitlich Pyrroporphyrin (Mischschmelzpunkt des Esters mit Pyrroester aus Chlorin ohne Depression). Phäophorbid b erlitt unter diesen Bedingungen vollkommene Zerstörung. Beim Abbau von Phäophorbid b bei 155° wurden sehr kleine Mengen von Phyllo-, Pyrro- und Verdoporphyrin erhalten. (Spektroskopischer Identitätsnachweis.) Nicht wurde bei diesem Ansatz Rhodoporphyrin erhalten, während Phäophorbid a auch Rhodoporphyrin lieferte. (Mischschmelzpunkt.)

II. Abbau der Phäophorbide ohne Pyridinzusatz (bei 150°). Es wurden erhalten aus der Komponente a viel Phylloporphyrin, ferner Pyrro- und Rhodoporphyrin, kein Verdoporphyrin, aus b wurden alle vier Porphyrine, doch in bedeutend geringerer Menge erhalten.

III. Abbau von Phäophorbid a bei 200°. 0,1 g Phäophorbid a wird 4 Stunden im Silberkolben mit Silberrück-

[1]) A. 471, 146 (1929).

Digitized by Google

flußkühler mit methylalkoholischem Kali gekocht, dann unter Wegnahme des Kühlers langsam der Methylalkohol weggedampft, der mittels einer Glocke abgesaugt wird, und mit eingehängtem Thermometer bis auf 200° Innentemperatur erhitzt. Der erkaltete feste Rückstand wird in Wasser gelöst, aus dem sich rote Flocken abscheiden. Nun wird weiter mit Wasser verdünnt, mit Äther überschichtet und so lange Eisessig zugegeben, bis alles Porphyrin im Äther ist. Das dabei ausflockende Material ist löslich in heißem Eisessig, in Ammoniak und in Pyridin, in dem es typisches Porphyrinspektrum zeigt. Beim Verdunsten des gewaschenen Äthers krystallisiert das Material aus dem Essigsäurerest, der im Äther verblieb. Die Fraktionierung ergab in allen Fraktionen *Rhodoporphyrin*. Auch die Flocken lieferten nach direkter Veresterung Rhodoporphyrinester. Zweckmäßiger ist folgende Aufarbeitung: Die wäßrige Lösung des alkalischen Rückstandes aus dem Silberkolben wird in überschüssige 10-proc. HCl eingegossen. Ein Teil der Porphyrine bleibt flockig suspendiert, wird filtriert, mit 12-proc. HCl nachgewaschen, getrocknet und dann in Pyridin gelöst, aus Pyridin in Äther getrieben und das Pyridin durch Auswaschen entfernt. Aus der 10-proc. salzsauren Lösung wird durch Neutralisation mit Ammoniak ebenfalls in Äther getrieben. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden nun fraktioniert. In allen Fraktionen ist nur Rhodoporphyrin enthalten. Nach seiner Salzsäurezahl dürfte Rhodoporphyrin nur in 4-proc. HCl gehen, doch geben hochprocentige ätherische Rhodoporphyrinlösungen das Porphyrin auch an Salzsäuren niedrigerer Konzentration leicht und in großer Menge ab.

Alkaliabbau von Phäophorbid a unter Zusatz von Hydrazinhydrat führte zu Pyrroporphyrin. Der Alkaliabbau des zuerst der katalytischen Hydrierung unterworfenen Phäophorbids ergab die gewohnten Porphyrincarbonsäuren mit auffallend guter Phylloporphyrinausbeute.

Milder alkalischer Abbau von Phäophorbid a.

Im Silberkolben werden 0,5 g Phäophorbid a mit methylalkoholischem Kali 96 Stunden bei 105° so erhitzt, daß lang-

Digitized by Google

sam der Methylalkohol entfernt wird, wobei ein Temperaturanstieg auf 170° erfolgt. Es entstanden Pyrro-, Phyllo- und Rhodoporphyrin in sehr schlechter Ausbeute, ebenso Verdoporphyrin. (Durch die lange Behandlung mit Alkali scheinen die Porphyrine sekundäre Zerstörung zu erleiden, was dadurch gestützt wird, daß bei dem verhältnismäßig kurzen Erhitzen bis 200° einheitlich Rhodoporphyrin entsteht, also hier noch kein sekundärer Abbau stattgefunden hat.)

Leitet man obigen Versuch so, daß während der 96 Std. kein Methylalkohol verdampfen kann (dichter Schliff) so gelangt man nicht zu der roten alkalischen Porphyrinlösung, sondern zu einem festen krystallisierten Körper, der abgesaugt wird. Die Mutterlauge gibt neutral fast keinen Farbstoff an Äther ab, sauer dagegen an Chloroform einen solchen von violett-roter Farbe. Es handelt sich bei dem entstandenen Material um ein Gemisch von Chlorin mit Porphyrin. Zur Aufarbeitung des Gemisches wird in 5-proc. HCl gelöst (Lösung in organischen Medien außer heißem Eisessig nicht möglich, da das Gemisch als Alkalisalz vorliegt) und nun durch sehr vorsichtige Neutralisation in viel Äther getrieben, der fraktioniert wurde. Dabei ging in $^1/_2$ und 1-proc. HCl ein Gemisch von viel Chlorin und sehr wenig Rhodoporphyrin, das die Aufarbeitung auf Porphyrin nicht rechtfertigte; dagegen konnte aus den Fraktionen in 2- und 4-proc. HCl durch Einengen der Ätherlösungen Rhodoporphyrin erhalten werden, während wenig Chlorin in der ätherischen Mutterlauge blieb. Das erhaltene Rhodoporphyrin wurde verestert. Der Mischschmelzpunkt mit Rhodoporphyrinester anderer Darstellung ergab keine Depression. Sehr wenig Porphyrin ging aus dem Restäther in 9-proc. Salzsäure und ergab nach dem Rücktreiben in Äther folgendes Spektrum:

I. $\underbrace{659{,}0—653{,}0}_{656{,}0}$; II. $\underbrace{593{,}3—574{,}5}_{583{,}9}$; III. $\underbrace{557{,}3—544{,}5}_{550{,}9}$;
IV. $\underbrace{518{,}5—506{,}5}_{512{,}5}$; E.-Abs. 437,2.

Intensität: III, II, I, IV.

Digitized by Google

Chlorin e und Rhodin g aus Phäophorbid a und b.

Die Herstellung erfolgt unter denselben Bedingungen, die von Willstätter[1]) für die Herstellung aus Phäophytin angegeben wurden, nämlich durch kurz dauernde Verseifung mit siedendem methylalkoholischem Kali. Dabei ergab Phäophorbid a ein Chlorin, das mit 3-proc. Salzsäure extrahiert wurde, kein Rhodin, dagegen ein zweites Chlorin, das mit 9-proc. Salzsäure extrahiert werden konnte.

Spektrum des schwach basischen Chlorins in pyridinhaltigem Äther.

I. $\underbrace{683{,}9—645{,}6}_{664{,}7}$; II. $\underbrace{616{,}9—602{,}0}_{609{,}5}$; III. $\underbrace{563{,}1—554{,}9}_{559{,}0}$;
IV. $\underbrace{537{,}3—527{,}7}_{532{,}5}$; V. $\underbrace{515{,}0—486{,}3}_{500{,}6}$; E.-Abs. 444,6.

Die ersten drei Streifen sind identisch, die letzten zwei verschoben gegen das schwach basische Chlorin, das Treibs und Wiedemann[2]) beim Abbau von Phäophytin (Präparat Sandoz) auf normalem Wege als Nebenprodukt erhielten. Beim Abbau von Phäophorbid b wurde lediglich Rhodin ohne jedes Nebenprodukt erhalten. Die Rhodinausbeute bei diesem Abbau, zurückgerechnet auf Phäophytin als Ausgangsmaterial, ist schlechter als die des direkten Phäophytinabbaues zu Rhodin, dagegen werden aus 0,5 g Phäophorbid a 0,15 g Chlorin rein krystallisiert erhalten.

Analyse des aus Phäophorbid a durch Alkaliabbau erhaltenen Chlorins.

Das gut krystallisierte und spektroskopisch mit Chlorin e anderer Darstellung vollkommen identische Rohmaterial wurde zur Analyse einer zweimaligen Umkrystallisation durch Extraktion mit reinem Äther unterworfen. Es resultierten sehr kleine quadratische Krystalle, die bei 35° zur Konstanz getrocknet wurden.

4,186 mg Subst.: 9,890 mg CO_2, 2,275 mg H_2O. — 3,057 mg Subst.: 0,255 ccm N (18°, 716 mm).

$C_{34}H_{38}N_4O_8$	Ber.	C 64,76	H 6,03	N 8,88.
	Gef.	„ 64,43	„ 6,08	„ 9,01.

Die Substanz wurde weiter bei 60° getrocknet, wobei sie weder nennenswert abnahm noch eine spektrale Änderung erfuhr.

[1]) Chlorophyllbuch S. 292. [2]) A. **466**, 275 (1928).

Digitized by Google

4,343 mg Subst.: 10,300 mg CO_2, 2,375 mg H_2O. — 2,947 mg Subst.: 0,245 ccm N (19°, 725 mm).

$C_{34}H_{38}N_4O_8$	Ber.	C 64,76	H 6,03	N 8,88.
	Gef.	„ 64,68	„ 6,12	„ 9,30.

Die Substanz wurde weiter bei 100° getrocknet.

4,210 mg Subst.: 10,015 mg CO_2, 2,305 mg H_2O. — 2,406 mg Subst.: 0,196 ccm N (18°, 725 mm).

$C_{34}H_{38}N_4O_8$	Ber.	C 64,76	H 6,03	N 8,88.
	Gef.	„ 64,88	„ 6,13	„ 9,13.

Bei 150° erleidet das Chlorin vollkommene Zerstörung (unlöslich und ohne Spektrum).

Dieses auf einen Gehalt von 8 Sauerstoffen stimmende Chlorin wurde im Bombenrohr dem Alkaliabbau unter den Bedingungen der Rhodoporphyrin-Gewinnung unterworfen und lieferte reichlich *Phylloporphyrin*, fast kein Pyrroporphyrin und wenig Rhodoporphyrin. Dieser Befund ist also normal.

Chlorin e und Rhodin g aus Phäophytin durch länger dauernde Verseifung.

Es wurde nicht 30 Sekunden, sondern 10 Minuten mit methylalkoholischem Kali gekocht, wobei normal Chlorin und Rhodin auftreten, jedoch in schlechterer Ausbeute.

Dauer 30 Sek.:	Chlorin e 0,22 g	Rhodin g	0,10 g
„ 10 Min.;	„ e 0,14	„ g	0,07 g.

Bestimmung des aktiven Wasserstoffs von Phäophorbiden, Chlorin und Rhodin.

Phäophorbid a: M (Willstätter) = 592.

Einwage: 0,0553 g (699 mm und 21°).
Ablesung: 10,7 ccm
Blindwert: 0,2 ccm
10,5 ccm aktiver Wasserstoff = 4,30

Phäophorbid b: M (Willstätter) = 608.
(Fischer-Bäumler) = 624.

Einwage: 0,0422 g (699 mm und 21°).
Ablesung: 11,0 ccm
Blindwert: 0,2 ccm
10,08 ccm aktiver Wasserstoff (M = 608) = 5,97
(M = 624) = 6,12.

Digitized by Google

Chlorin e: M (Willstätter, Lactamhydrat) = 596
(Willstätter, Lactam) = 578
(Treibs-Wiedemann) = 628

Einwage: 0,0444 g (700 mm und 17°).
Ablesung: 7,9 ccm
Blindwert: 0,0 ccm
7,9 ccm aktiver Wasserstoff (M = 596) = 4,13
(M = 578) = 4,00
(M = 628) = 4,35.

Rhodin g: M (Willstätter, Lactam) = 610
(Treibs-Wiedemann) = 642

Einwage: 0,0542 g (700 mm und 18°).
Ablesung: 10,7 ccm
Blindwert: 0,0 ccm
10,7 ccm aktiver Wasserstoff (M = 610) = 4,67
(M = 642) = 4,92.

Luftoxydation von Phäophorbid a und Chlorin e in alkalischer Lösung.

Beide Körper wurden aus Äther in $^n/_{10}$-NaOH übergeführt. Durch die alkalischen Lösungen wurde stundenlang, sowohl im Dunkeln als bei intensiver Belichtung Luft durchgeleitet. Es fand keinerlei Porphyrinbildung statt. Ebensowenig entstand Porphyrin aus Lösungen von Phäophorbid und Chlorin in mit Wasser verdünntem methylalkoholischem Kali nach stundenlangem Luftdurchleiten. Bei Zusatz von Oxydationsmitteln, wie Ferricyankalium, nahmen die Lösungen eine schmutzig, rotgelbe Farbe an, die unter Verschwinden des Spektrums sich langsam aufhellte. Bei Chlorin e zeigte der Äther auch nach der Neutralisation kein Spektrum mehr, während bei Phäophorbid a die Entfärbung so langsam ging, daß nach der Neutralisation in Äther noch Phäophorbidspektrum vorhanden war.

Bei Zugabe von Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel bleiben die Lösungen zunächst klar. Nach 24 Stunden scheidet sich sowohl beim Durchleiten von Luft als beim normalen Stehen ein flockiger brauner Niederschlag ab, der kein Porphyrin enthielt.

Reduktion von Phäophorbid a mit Eisessig-Jodwasserstoff.

An der in den Sitzungsberichten der Bayrischen Akademie der Wissenschaften 1929, S. 77 beschriebenen Methode wurde eine geringfügige Änderung derart angebracht, daß bei der Zugabe von Ammoniak zur Eisessig-HJ-haltigen Lösung nicht mehr bis zur schwachen Alkalität, sondern nur bis zur Neutralität bzw. schwach sauren Reaktion gearbeitet wird. Die Flockenabscheidung wird dadurch stark vermindert.

Digitized by Google

Vereinfachte Darstellung von Phäoporphyrin a_6.

Das Gemisch von Phäophorbid a, Eisessig und Jodwasserstoff bleibt wiederum 7 Minuten auf dem siedenden Wasserbad stehen und wird dann in $1^1/_2$ Liter kaltes Wasser eingegossen, wobei alles gebildete Porphyrin ausflockt. Man filtriert und löst das Porphyrin mit 25-proc. äthergesättigter Salzsäure vom Filter herunter und treibt nun aus dieser Salzsäure in 4 Chargen, 2 durch Verdünnen, 2 durch Neutralisation in reichlich viel Äther, aus dem, wie beschrieben, durch Einengen krystallisiert wird. Zur Analyse wurde das Material aus Pyridin–Äther umkrystallisiert (Krystallisationsdauer etwas länger als bei der Aufarbeitung über Äther–Salzsäure) und bei 78° im Vakuum getrocknet.

5,400 mg Subst.: 13,310 mg CO_2, 3,005 mg H_2O, 0,076 mg Asche. — 3,210 mg Subst.: 0,283 ccm N (18°, 719 mm).

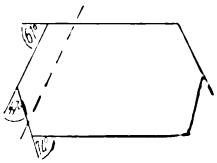
$C_{33}H_{36}N_4O_6$	Ber.	C 67,77	H 6,21	N 9,59
	Gef.	„ 68,13	„ 6,32	„ 9,78.

Eine weitere Vereinfachung ist dadurch gegeben, daß man den Niederschlag von Porphyrin (der noch Spuren von Jod enthält) nach dem Absaugen auf dem Wasserbad trocknet, dann konzentriert in Pyridin löst, aus dem beim Erkalten ein Teil Phäoporphyrin a_6 krystallisiert. Nach Absaugen wird der in der Mutterlauge verbliebene Porphyrinrest durch Aufkochen mit dem doppelten Volum Eisessig nach dem Erkalten als Phäoporphyrin a_4 erhalten.

Die Ausbeuten sind bei diesem wesentlich verkürzten und vereinfachten Verfahren etwas schlechter als bei dem Neutralisationsverfahren. Das Spektrum des entstandenen Porphyrins ist wiederum identisch mit dem des Phylloerythrins und des bei der Eisessig-Zinkstaub-Reduktion von Phäophorbid a erhaltenen Porphyrins.

Krystallographische Bestimmung von Phäoporphyrin a_6 aus Pyridin–Äther.

Herr Professor Steinmetz schreibt: „Vorwiegend aus sechsseitigen dünnen Blättchen bestehend; ebene Winkel: 61°, 47°, 72° ∓ 1°. Die Schwingungsrichtung der starken Absorption ist jener Kante parallel, die an die Winkel von 47° und 61° grenzt (s. Figur 2). (s. Bestimmung des Phylloerythrins)."



Digitized by Google

Isolierung des bei der Darstellung von Phäoporphyrin a_6 auftretenden Nebenchlorins.

Die gesammelten ätherischen Lösungen nach Absaugen der ersten Krystallfraktion aus der Jodwasserstoffreduktion scheiden bei längerem Stehen noch wenig Phäoporphyrin a_6

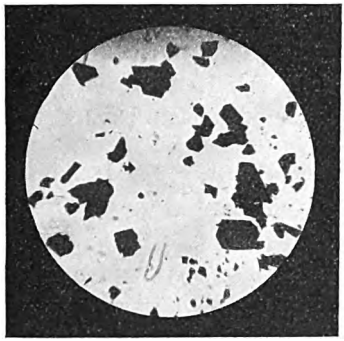


Fig. 2.

an den Gefäßwänden ab. Die filtrierte Lösung ist rein grün. Beim Ausschütteln mit 1-proc. Salzsäure wird an diese ein rhodinähnlicher Körper abgegeben.

Spektrum in pyridinhaltigem Äther:

I. $\underbrace{663{,}3 - 652{,}1}_{657{,}7}$; II. $\underbrace{590{,}1 - 573{,}9}_{582{,}0}$; III. $\underbrace{558{,}2 - 542{,}0}_{550{,}1}$; IV. $\underbrace{517{,}5 - 466{,}0}_{491{,}7}$;

E.-Abs. 440,6. Leicht ätherlöslich. HCl-Zahl = 0,5.

Nachdem man dieses Produkt ausgezogen hat, reinigt man die grüne ätherische Lösung erschöpfend mit 6-proc. HCl und entzieht ihr schließlich das Chlorin mit 12-proc. HCl. Aus dieser wird das Chlorin wieder in Äther gebracht und durch Einengen desselben krystallisiert. Bereits nach Zugabe von wenig NH_3, also bei noch stark saurer Lösung, geht alles Chlorin in den Äther, das Material ist also sehr schwach basisch. Es stellt grün durchscheinende, mäßig ausgebildete, kleine, prismatische Täfelchen dar. Zur Analyse wurde im Vakuum bei 35° ohne Beobachtung einer Abnahme getrocknet.

4,220 mg Subst.: 10,320 mg CO_2, 2,500 mg H_2O, 0,080 mg Asche. — 3,347 mg Subst.: 0,285 ccm N (17°, 722 mm).

Digitized by Google

$C_{32}H_{39}N_4O_6$	Ber.	C 66,77	H 6,77	N 9,74
	Gef.	„ 66,70	„ 6,63	„ 9,52.

Veresterung des Phäoporphyrins a_6.

Es wird mit kalt gesättigter methylalkoholischer HCl verestert. Beim Umkrystallisieren aus Chloroform–Methylalkohol werden erst nach längerem Stehen verhältnismäßig wenige, gut ausgebildete, glänzende, im durchscheinenden Licht blaue Prismen erhalten, deren Spektrum in Lösung dem der freien Säure identisch ist. Schmelzp. 259° (4 mal umkrystallisiert).

Zur Analyse wurde im Vakuum bei 78° getrocknet.

4,322 mg Subst.: 11,210 mg CO_2, 2,450 mg H_2O. — 2,817 mg Subst.: 0,246 ccm N (14°, 723 mm). — 4,662 mg Subst.: 3,34 mg AgJ (korr.)[1]). — 3,589 mg Subst.: 2,57 mg AgJ (korr)[1]). — 3,100 mg Subst.: 2,26 mg AgJ (korr.)[1]).

$C_{37}H_{42}N_4O_6$	(Trimethylester einer Tricarbonsäure)					
	Ber.	C 69,43	H 6,58	N 8,77		
$C_{36}H_{42}N_4O_6$	Ber.	C 69,00	H 6,70	H 8,94		
$C_{35}H_{36}N_4O_5$	Ber.	C 70,94	H 6,08	N 9,46	$2(OCH_3)$	10,46
$C_{34}H_{36}N_4O_5$	Ber.	C 70,34	H 6,20	N 9,65	$2(OCH_3)$	10,68
	Gef.	„ 70,74	„ 6,34	„ 9,88		9,47, 9,46, 9,63.

Da bei der Veresterung des Rohporphyrins der Ester im Gegensatz zu dem des Phylloerythrins aus Galle sehr langsam krystallisierte, wurde Phäoporphyrin a_6 zunächst aus Pyridin–Äther umkrystallisiert und die prächtige Krystallisation mit Methylalkohol–Chlorwasserstoff verestert. Es resultierten glänzende, schiefwinklig begrenzte flache Prismen oder Blättchen vom Schmelzp. 251°. Beim Mischschmelzpunkt mit Phylloerythrin–Ester wurde hier eine schwache Depression von 4° erhalten. Ein Mischschmelzpunkt von Rhodoporphyrin–Ester mit Phylloerythrin–Ester ergab eine Depression von etwa 30°.

Der erhaltene Ester von reinem Phäoporphyrin a_6 wurde zweimal aus Chloroform–Methylalkohol umkrystallisiert und zur Analyse bei 78° im Vakuum zur Konstanz getrocknet.

4,260 mg Subst.: 11,055 mg CO_2, 2,375 mg H_2O. — 2,770 mg Subst.: 0,234 ccm N (19°, 728 mm).

---

[1]) Nach Friedrich, H. 163, 147 (1927).

Digitized by Google

$C_{35}H_{36}N_4O_5$	Ber.	C 70,95	H 6,08	N 9,46
$C_{34}H_{36}N_4O_5$	Ber.	C 70,34	H 6,20	N 9,65
	Gef.	„ 70,77	„ 6,24	„ 9,46.

Zur krystallographischen Untersuchung waren die Esterkrystalle zu unregelmäßig, zu körnig geformt und zu undurchsichtig, um sichere Angaben machen zu können.

Verseifung des Esters von Phäoporphyrin a_6.

Eine Verseifung mit Alkali ist wegen des weitergehenden Abbaus nicht möglich, weshalb mit Salzsäure verseift wird. Nach Stehen in 15-proc. Salzsäure über Nacht wird auf 3 Proc. verdünnt, wobei Flocken erhalten werden, die durch Filtration entfernt werden. Aus dem Filtrat wird der Farbstoff in Äther getrieben und durch Einengen eine Krystallisation wohl ausgebildeter prismatischer Täfelchen erhalten. Das Spektrum dieser freien Säure ist identisch mit dem des Phylloerythrins, des Phäoporphyrins a_6, des unverseiften Esters und des Phäoporphyrins a_3. Salzsäurezahl etwa 3.

Zur Analyse wurde bei 78° im Vakuum getrocknet.

4,563 mg Subst.: 11,985 mg CO_2, 2,625 mg H_2O. — 1,421 mg Subst.: 0,131 ccm N (19°, 722 mm).

$C_{33}H_{35}N_4O_4$	Ber.	C 71,87	H 6,35	N 10,16
$C_{32}H_{36}N_4O_4$	Ber.	C 71,11	H 6,66	N 10,37
	Gef.	„ 71,63	„ 6,44	„ 10,24.

Ester–Kupfersalz von Phäoporphyrin a_6. Die heiße Eisessiglösung des Esters wird mit einer heißen Lösung von Kupferacetat in Eisessig versetzt, kurz aufgekocht, wobei das Spektrum umschlägt. Nach dem Erkalten und mehrtägigen Stehen krystallisiert das Kupfersalz, das von wenigen Kupferacetat–Krystallen durch Auswaschen mit heißem Wasser oder Auslesen befreit wird. Es bildet weinrote, wohl ausgebildete Prismen. Der in der Mutterlauge verbleibende kleine Rest wird in Äther gebracht, dieser gründlich mit Wasser gewaschen, sodann verdampft. Es resultieren kugelförmige Prismenaggregate. Zur Analyse wurden beide Fraktionen vereinigt, aus wenig Eisessig umkrystallisiert, wobei weinrot durchscheinende prisma-

Digitized by Google

tische Blättchen erhalten wurden. Der Schmelzpunkt am Block liegt bei 228°, nach vorhergehendem Sintern bei 220°.

Zur Analyse wurde bei 90° im Vakuum getrocknet.

4,775 mg Subst.: 11,495 mg CO_2, 2,420 mg H_2O, 0,590 mg CuO. — 3,227 mg Subst.: 0,258 ccm N (20°, 725 mm). — 3,152 mg Subst.: 1,55 mg AgJ (korr.).

$C_{35}H_{36}N_4O_4Cu$	Ber.	C 65,62	H 5,62	N 8,75	Cu 10,00
	Gef.	„ 65,66	„ 5,67	„ 8,84	„ 9,87

Ber. 1 (OCH_3) 4,84 2 (OCH_3) 9,69 Gef. 6,50.

Eigenschaften des Phäoporphyrins a_6.

In konz. Schwefelsäure löst sich das Porphyrin mit grüner Farbe (Analogie zu Diacetyl-deuteroporphyrin, dagegen Schwefelsäurelösung von Rhodoporphyrin rot). Nach Verdünnen und Ausschütteln mit Chloroform bleibt das Spektrum unverändert, womit nicht gesagt werden soll, daß keinerlei Veränderung eingetreten sein könne. Wie Phylloerythrin ist das Phäoporphyrin a_6 in 15-proc. HCl löslich, wobei es bei kurzem Stehen in dieser unverändert bleibt, während bei längerem Stehen Abbau eintritt unter Bildung eines an Sauerstoff ärmeren Porphyrins. Man löst in 15-proc. HCl, filtriert vom Umgelösten ab, läßt 12 Stunden stehen und verdünnt dann mit Wasser auf einen Gehalt von 3 Proc. HCl. Im Gegensatz zum reinen Phylloerythrin aus Galle scheiden sich hierbei keine Krystalle ab, ein Zeichen von Uneinheitlichkeit des rohen Ausgangsmaterials, da auch unreines Phylloerythrin dieses Verhalten zeigt. Die amorphe Abscheidung wurde in Pyridin gelöst und mit Äther versetzt. Das Spektrum dieser Lösung ist verschieden von dem des aus der verbleibenden HCl-Lösung isolierten Porphyrins, dessen Spektrum nach Violett verschoben ist. Wahrscheinlich handelt es sich um eine Verunreinigung des Ausgangsmaterials mit Porphyrin II.

Das Phäoporphyrin a_3 wurde isoliert, indem durch weitere Verdünnung der Salzsäure in Äther getrieben und aus diesem durch Einengen krystallisiert wurde. Es resultierten Nadeln, aus Pyridin–Äther umkrystallisiert prismatische Krystalle.

Digitized by Google

Zur Analyse wurde bei 78° im Vakuum getrocknet.

4,567 mg Subst.: 12,185 mg CO_2, 2,685 mg H_2O, 0,088 mg Asche.

$C_{30}H_{31}N_4O_3$	Ber.	C 72,73	H 6,09	N 11,34
$C_{31}H_{30}N_4O_3$	Ber.	C 73,52	H 5,93	N 11,07
	Gef.	„ 72,76	„ 6,58.	

Eisensalz des Phäoporphyrins a_6.

Bis jetzt konnte dieses nach den üblichen Methoden nicht krystallisiert erhalten werden, jedoch gab die Chloroformlösung, die das übliche Häminspektrum mit einem verwaschenen Maximum bei etwa 644,4 zeigte, bereits auf Pyridinzusatz, besser auf Zusatz von wenig Hydrazin, eine scharfe Absorption bei $\underbrace{586{,}6—574{,}8}_{580{,}7}$.

Phylloerythrin aus Galle gibt ein Hämochromogenspektrum von $\underbrace{588{,}5—571{,}5}_{580{,}0}$.

Kupfersalz von Phäoporphyrin a_6. Man löst in Pyridin, gibt eine Lösung von Kupferacetat in Eisessig heiß zu und kocht auf. Bei längerem Stehen erfolgt keine Krystallisation, wofür höchst wahrscheinlich der Pyridinzusatz verantwortlich zu machen ist, dagegen zeigt sich im Gegensatz zum Eisensalz dieses Komplexsalz bei der Aufarbeitung über seine Chloroformlösung stabil. Der Rückstand der verdunsteten Chloroformlösung wird aus wenig Eisessig umkrystallisiert, wobei sehr kleine rot durchscheinende Prismen erhalten werden. Auch bei Verwendung reinsten umkrystallisierten Phäoporphyrin a_6 erfolgt keine direkte Krystallisation des Cu-Salzes.

Spektrum in Eisessiglösung:

I. $\underbrace{611{,}1—581{,}2}_{596{,}1}$; II. $\underbrace{561{,}5—544{,}5}_{553{,}0}$; III. (schwach) $\underbrace{531{,}9—523{,}5}_{527{,}7}$.

Die in Eisessig ziemlich leicht lösliche Substanz wurde nach zweimaliger Umkrystallisation zur Analyse bei 78° im Vakuum getrocknet.

4,594 mg Subst.: 10,420 mg CO_2, 2,205 mg H_2O. — 4,594 mg Subst.: 0,607 mg CuO. — 2,300 mg Subst.: 0,177 ccm N (18°, 728 mm).

$C_{33}H_{34}N_4O_6Cu$	Ber.	C 61,30	H 5,26	N 8,66	Cu 9,90
$C_{34}H_{34}N_4O_6Cu$	Ber.	„ 62,00	„ 5,17	„ 8,51	„ 9,73
	Gef.	„ 61,86	„ 5,37	„ 8,56	„ 10,56.

Digitized by Google

Da die Derivate des Phäoporphyrins a_6 häufig aschehaltig sind und der Kupferwert zu hoch, ist wohl der niedriger berechnete C-Wert (C_{33}) richtiger zu bewerten um so mehr, als er mit den Analysen der freien Carbonsäure besser zusammenstimmt.

Herstellung des Kupfersalzes in alkalischem Medium.

Man löst Phäoporphyrin a_6 in Pyridin, filtriert und gibt diese Lösung in alkoholisches Ammoniak. Dazu fügt man heiß einen Überschuß von ammoniakalischer Kupferlösung, wobei sofort ein schmutzig grüner Niederschlag erhalten wird. Nach einmaligem kräftigem Aufkochen und Abkühlen wird die Reaktionsflüssigkeit im Scheidetrichter mit reichlich Äther überschichtet und durch Zugabe von Salzsäure das Kupferkomplexsalz in den Äther getrieben. Da die mit Ammoniak unterschichtete grüne Ätherlösung Porphyrinspektrum zeigt, dagegen nach Salzsäurezugabe rot wird und Komplexsalzspektrum zeigt, ist anzunehmen, daß hier die Komplexsalzbildung erst unter Säureeinfluß zustande kommt, um so mehr, als durch abwechselnde Alkali- und Säurezugabe dieses Phänomen beliebig oft reproduziert werden kann. Zur Aufarbeitung wird der sorgfältig abgetrennte Äther eingeengt, die resultierende Krystallisation abgesaugt und zur Analyse aus Eisessig umkrystallisiert und bei 78° im Vakuum getrocknet.

4,352 mg Subst.: 10,190 mg CO_2, 2,120 mg H_2O, 0,549 mg CuO. — 1,439 mg Subst.: 0,126 ccm N (17°, 727 mm).

$C_{32}H_{32}N_4O_4Cu$	Ber.	C 64,00,	H 5,33,	N 9,33,	Cu 10,66
	Gef.	„ 63,86,	„ 5,45,	„ 9,99,	„ 10,08.

Nach der Umkrystallisation aus Eisessig bleibt ein Rückstand, der aus Pyridin–Eisessig krystallisiert werden kann, also ein in Eisessig schwer lösliches zweites Cu-Salz darstellt.

Veresterung von Phäoporphyrin a_6 mit Diazomethan.

Man löst in wenig Pyridin, filtriert und gibt nun so viel Aceton zu, daß keine Fällung entsteht und versetzt mit einem Überschuß ätherischer Diazomethanlösung, wobei Stickstoffentwicklung beobachtet wird. Nach 12stündigem Stehen hat sich ein Teil des gebildeten Esters krystallisiert abgeschieden und wird abgesaugt. Das Filtrat wird sehr stark eingeengt und die zurückbleibende heiße Pyridinlösung mit dem mehrfachen Volumen heißen Methylalkohols versetzt. Nach einigem Reiben bzw. längerem Stehen krystallisieren rote Prismen, die teilweise schwalbenschwanzartig verwachsen sind und die abgesaugt werden. Mit der ersten Krystallisation vereinigt, wird nun heiß in Chloro-

Digitized by Google

form gelöst, wobei unverestertes Material zurückbleibt. Beim Einengen der Chloroformlösung scheidet sich weiteres unverestertes Material, entsprechend seiner Schwerlöslichkeit in Chloroform, ab. Man läßt erkalten, filtriert und spült das Gefäß mit kaltem Chloroform nach. Nun wird neuerdings eingeengt und mit dem 6 fachen Volumen heißen Methylalkohols versetzt, wobei die Krystallisation des Esters sofort beginnt. Schmelzpunkt nach 2maliger Umkrystallisation 243°.

Zur Analyse bei 78° getrocknet.

4,548 mg Subst.: 12,105 mg CO_2, 2,865 mg H_2O. — 2,962 mg Subst.: 0,270 ccm N (18°, 714 mm). — 3,983 mg Subst.: 2,450 mg AgJ (korr.).

$C_{31}H_{36}N_4O_8$

Ber. C 72,65 H 7,03 N 10,94% 1(OCH_3) 6,05 2(OCH_3) 12,10
Gef. „ 72,59 „ 7,05 „ 10,04% 8,12.

Krystallpyridin war mit starkem Alkali nicht nachweisbar.

Die Veresterung konz. Porphyrinlösungen tritt nur zu geringem Teil ein, weil die Hauptmenge freier Carbonsäure durch den Äther der Diazomethanlösung sofort zur Krystallisation gebracht wird.

Alkaliabbau von Phäoporphyrin a_6 auf Rhodoporphyrin.

Das Gemisch von Porphyrin, Pyridin und methylalkoholischem Kali mit Magnesiumoxyd wird nach den von Treibs und Wiedemann[1]) angegebenen Bedingungen im Silbereinsatz im Druckrohr 5 Stunden auf 155° erhitzt. Nach Öffnung der Röhre wird der Inhalt mit Wasser verdünnt, das entstandene Phyllin mit verdünnter Essigsäure ausgeflockt, filtriert und mit Äther gesättigter 25-proc. HCl zerlegt. Bei der Fraktionierung geht wenig eines Porphyrins in 1-proc. HCl, dessen Rotstreifen identisch dem des Pyrro-porphyrins ist, dessen andere Streifen dagegen verschoben sind. Der Rest, Rhodoporphyrin, wird mit 4-proc. HCl ausgezogen. Der Restäther ist praktisch porphyrinfrei. Das Rhodoporphyrin wurde aus Äther schlecht krystallisiert

[1]) A. 471, 192 (1929).

Digitized by Google

erhalten und direkt der Veresterung mit Chlorwasserstoff–Methylalkohol zugeführt. Der Misch-Schmelzpunkt mit Rhodo-Ester aus anderer Darstellung ergab keine Depression, auch spektroskopisch bestand völlige Identität. Phylloporphyrin wurde bei diesem Abbau auch nicht in Spuren beobachtet.

Jodwasserstoffabbau von Phäophytin.

Mit 1 g Phäophytin wurde der Abbau ebenso durchgeführt wie mit Phäophorbid a. Es resultiert 0,05—0,1 g rohes Phäoporphyrin a_6, eine Ausbeute, die infolge der durch das Phytol hervorgerufenen Störungen wesentlich schlechter ist als die aus Phäophorbid (zurückgerechnet auf Phäophytin). Ferner ist die Rohqualität des aus Phäophorbid erhaltenen Materials wesentlich besser, wird es doch in günstigen Fällen schön krystallisiert direkt aus dem Äther erhalten. Spektroskopisch ist das Porphyrin aus Phäophytin mit dem aus Phäophorbid vollkommen identisch.

Zur Analyse wurde aus Pyridin–Äther krystallisiert und bei 78° im Vakuum getrocknet.

3,992 mg Subst.: 9,800 mg CO_2, 2,225 mg H_2O. — 3,390 mg Subst.: 0,309 ccm N (18°, 724 mm).

$C_{33}H_{36}N_4O_6$	Ber.	C 67,77	H 6,21	N 9,59
	Gef.	„ 66,95	„ 6,31	„ 10,19.

Die Differenz in den Werten rührt von einem Gehalt von Ammoniumchlorid aus der Darstellung her, der durch Umkrystallisation nicht zu entfernen war. Sollten beim reduktiven Abbau die Estergruppen erhalten bleiben, würden sich für das phytolhaltige Porphyrin folgende Zahlen ergeben:

$C_{53}H_{74}N_4O_6$ (= $C_{33}H_{35}N_4O_6 + C_{20}H_{39}$).

Ber. C 73,78 H 8,58 N 6,49.

Jodwasserstoff-Abbau von Äthyl-chlorophyllid.

Es wurden dabei aus 0,5 g gut krystallisiertem Äthylchlorophyllid 0,15 g Phäoporphyrin a_6 erhalten, spektroskopisch identisch mit Phyllo-erythrin.

Zur Analyse wurde aus Pyridin–Äther krystallisiert, bei 78° im Vakuum zur Konstanz getrocknet.

4,845 mg Subst.: 12,065 mg CO_2, 2,675 mg H_2O, 0,029 mg Asche. — 2,951 mg Subst.: 0,255 ccm N (19°, 729 mm).

Digitized by Google

$C_{33}H_{36}N_4O_6$	Ber.	C 67,77	H 6,21	N 9,59
	Gef.	„ 67,92	„ 6,18	„ 9,69.

Es wurde nun versucht, aus der Mutterlauge der ersten Krystallisation eine zweite Krystallfraktion zu erhalten, indem die heiße Pyridinlösung mit großem Ätherüberschuß versetzt wurde. Es resultierten mäßig ausgebildete, kleine, dunkelviolette prismatische Krystalle.

Spektrum in Pyridin-Äther.

I. 636,6, II. $\underbrace{593{,}0-573{,}3}_{583{,}1}$; III. $\underbrace{563{,}6-539{,}0}_{551{,}3}$; IV. $\underbrace{522{,}9-497{,}0}_{509{,}9}$;

E.-Abs. 457,8.

Reihenfolge der Intensität: II, III, IV, I.

Eventuell handelt es sich um eine Verunreinigung von Phäoporphyrin a_6 mit Porphyrin II. Zur Analyse wurde bei 78° im Vakuum getrocknet.

5,325 mg Subst.: 12,945 mg CO_2, 2,810 mg H_2O. — 3,366 mg Subst.: 0,282 ccm N (18°, 727 mm).

$C_{33}H_{36}N_4O_6$	Ber.	C 67,77	H 6,21	N 9,59
	Gef.	„ 66,30	„ 5,90	„ 9,40.

Das Resultat spricht für schwer entfernbare Verunreinigungen des Analysenmaterials.

Untersuchung der zweiten Krystallfraktion von Phäoporphyrin a_6 aus Pyridin–Äther.

Die zweite Krystallfraktion von Phäoporphyrin a_6 wurde, wie beim Abbau von Äthylchlorophyllid beschrieben, erhalten und verestert. Der Ester schmolz bei 228° und ergab mit Phylloerythrin-ester aus Galle weder beim raschen, noch beim langsamen Erhitzen eine Depression. Die Krystalle des Esters sind zu kugelförmigen Gebilden vereinigt, was gegen völlige Einheitlichkeit oder Reinheit desselben spricht, jedoch konnten selbst durch häufigstes Umkrystallisieren keine eindeutig begrenzten Einzelkrystalle erhalten werden.

Zur Analyse wurde der Ester bei 78° im Vakuum getrocknet.

4,484 mg Subst.: 11,785 mg CO_2, 2,643 mg H_2O, 0,017 mg Asche. — 2,190 mg Subst.: 0,187 ccm N (18°, 727 mm).

$C_{32}H_{34}N_4O_4$	Ber.	C 71,37	H 6,32	N 10,40
	Gef.	„ 71,68	„ 6,60	„ 9,58.

Die durch Versetzen der heißen Pyridin–Mutterlauge der ersten Krystallfraktion mit viel Äther nach längerem Stehen erhältliche

Digitized by Google

zweite Fraktion wurde zur Analyse zweimal aus Pyridin–Äther umkrystallisiert (lange Krystallisationsdauer). Das Spektrum des so isolierten Materials in pyridinhaltigem Äther ist nicht mehr identisch mit dem reinen Phylloerythrins. Der Rotstreifen liegt gleich, hat jedoch einen Nachschatten, während alle anderen Streifen nach Violett verschoben sind.

I. 636,6 ... 630,8; II. 598,3—573,0; 585,6 III. 564,1—540,4; 552,2
IV. 525,8—497,8; 511,8 E.-Abs. 453,4.

Zur Analyse wurde bei 78° im Vakuum getrocknet.

5,219 mg Subst.: 12,905 mg CO_2, 3,005 mg H_2O. — 3,578 mg Subst.: 0,317 ccm N (19°, 723 mm).

$C_{33}H_{36}N_4O_6$	Ber.	C 67,77	H 6,21	N 9,59
	Gef.	„ 67,44	„ 6,44	„ 9,85.

Dieses Analysenmaterial wurde der Veresterung mit Methylalkohol–Chlorwasserstoff zugeführt. Nach Krystallisation aus Chloroform–Methylalkohol resultierten mäßig ausgebildete kleine, braun durchscheinende prismatische Blättchen vom Schmelzp. 228°, der mit dem des Esters aus nicht umkrystallisierter Krystallfraktion II übereinstimmt.

Zur Analyse wurde bei 78° im Vakuum getrocknet.

5,585 mg Subst.: 14,630 mg CO_2, 3,075 mg H_2O. — 3,133 mg Subst.: 0,296 ccm N (20°, 725 mm). — 4,493 mg Subst.: 2,860 mg AgJ (korr.).

$C_{23}H_{34}N_4O_4$

Ber.	C 71,37	H 6,32	N 10,40	1(OCH_3) 5,76	2(OCH_3) 11,52.
Gef.	„ 71,44	„ 6,16	„ 10,50	„ 8,41.

Die Mutterlauge der zweiten Krystallfraktion wird mittels 3-proc. HCl von Pyridin befreit und nun wurde mit 4-proc. HCl ein Porphyrin folgenden Spektrums extrahiert.

I. 638,7—628,3; 633,5 II. 592,6—572,8; 582,7 III. 562,0—539,2; 550,6
IV. 524,2—499,1; 511,6 E.-Abs. etwa 448,0.

Der nach der Extraktion mit 4-proc. HCl in Äther verbleibende Porphyrinrest zeigt ein wieder mit Phylloerythrin vollkommen identisches Spektrum.

Die Rekrystallisation der geschmolzenen Ester gelang in allen Fällen.

Digitized by Google

Veresterung der schwerst löslichen Porphyrin-Fraktion.

Das wegen seiner Schwerlöslichkeit bei der Darstellung von Phäoporphyrin a_6 bald im uneingeengten Äther an der Gefäßwand krystallisierende Porphyrin wurde direkt verestert. Bei der Krystallisation aus Chloroform-Methylalkohol erschien der Ester sofort in sehr schönen, glänzenden prismatischen Krystallen vom Schmelzp. 239°. Mischschmelzpunkt mit Phylloerythrin-ester ergab eine Depression von 7°. Das Spektrum dieses Esters ist gegen das des Phylloerythrins total verschoben.

In pyridinhaltigem Äther:

I. 637,4—631,9; 634,6 II. 693,4—576,3; 584,8 III. 564,0—557,3; 560,6

IV. 546,4—538,2; 542,3 V. 521,4—494,9; 508,2 E.-Abs. 451,4.

Zur Analyse wurde zweimal aus Chloroform-Methylalkohol umkrystallisiert und bei 78° im Vakuum zur Konstanz getrocknet.

4,630 mg Subst.: 11,890 mg CO_2, 2,650 mg H_2O. — 2,712 mg Subst.: 0,222 ccm N (19°, 727 mm). — 4,765 mg Subst.: 4,33 mg AgJ (korr.).

$C_{36}H_{40}N_4O_5$

Ber. C 69,98 H 6,47 N 9,06 2(OCH_3) 9,99 3(OCH_3) 15,05
Gef. „ 70,04 „ 6,40 „ 9,15 OCH_3 12,00.

Aus den Zahlen errechnet sich eine Formel

$$C_{35,6},\ H_{39,2},\ N_4O_{5,6}.$$

Der Methoxylgehalt liegt zwischen 2 und 3 Methoxylen.

Abbau von Phäoporphyrin a_6 durch Behandlung mit Eisessig zu Phäoporphyrin a_4.

Man löst heiß in Pyridin, filtriert und gibt heiß das doppelte Volumen Eisessig zu und kocht auf. Nach zwölfstündigem Stehen wird abgesaugt, erst mit Eisessig und dann mit Äther gewaschen, wobei eine glänzende Krystallisation rot durchscheinender Tafeln mit stark blauviolettem Oberflächenglanz erhalten wird (vgl. Fig. 3). Rein vom Standpunkt der Umkrystallisation betrachtet, liefert diese Methode eine wesentlich höhere Ausbeute als die aus Pyridin–Äther. Das Spektrum ist bis auf Streifen III, der

Digitized by Google

um 2,3 $\mu\mu$ nach Rot verschoben ist, identisch mit dem des Phylloerythrins.

In pyridinhaltigem Äther:

I. 636,6; II. Vorbeschattung ab 598,8, zwei Maxima 589,9 bzw. 582,0; III. $\underbrace{567{,}4—557{,}8}_{562{,}6}$; IV. $\underbrace{529{,}1—515{,}8}_{522{,}4}$; E.-Abs. 447,8.

Fig. 3.

Zur Analyse nochmals aus Pyridin–Eisessig krystallisiert und bei 78° im Vakuum getrocknet.

4,210 mg Subst.: 11,020 mg CO_2, 2,475 mg H_2O. — 3,031 mg Subst.: 0,280 ccm N (19°, 726 mm).

$C_{33}H_{34}N_4O_4$	Ber.	C 72,00	H 6,18	N 10,18
$C_{32}H_{34}N_4O_4$	Ber.	„ 71,37	„ 6,32	„ 10,40
	Gef.	„ 71,39	„ 6,58	„ 10,32.

Krystallographische Bestimmung des Phäoporphyrins a_1.

Herr Prof. Steinmetz schreibt: „Sechsseitige Plättchen mit korrodierten Kanten. Es ist möglich, daß sie mit den ähnlich ausgebildeten Krystallen des durch Entkupferung des Kupfersalzes von Phylloerythrin aus Galle erhaltenen Porphyrins identisch sind, in beiden Fällen ist die Auslöschungsrichtung der stark absorbierten Schwingung einer Begrenzungskante im weißen Licht praktisch parallel; doch lassen sich infolge der Korrosion der Kanten keine genauen Winkelwerte erhalten."

Behandelt man die durch Pyridin–Äther erhaltene zweite Krystallfraktion auf dieselbe Weise, so erhält man im Gegensatz zur schlechten Krystallisation aus Äther nun ebenfalls glänzende Krystalle. Das Spektrum dieser Sub-

Digitized by Google

stanz ist wesentlich von dem aus Phäoporphyrin a_6 erhaltenen Material verschieden.

In pyridinhaltigem Äther:

I. 636,6; II. 593,5 ... 582,0 ... 572,2; III. $\underbrace{563{,}2—558{,}8}_{561{,}0}$;

IV. $\underbrace{549{,}9—540{,}7}_{545{,}3}$; V. $\underbrace{520{,}8—499{,}8}_{510{,}3}$; E.-Abs. 438,4.

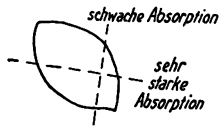
Dieses Spektrum ist nahezu identisch mit dem des Esters aus der schwerst löslichen, zuerst abgeschiedenen Porphyrinfraktion bei der Darstellung von Phäporphyrin a_6 (hier Rotstreifen um 2 $\mu\mu$ nach Violett verschoben).

Zur Analyse wurde nochmals aus Pyridin—Eisessig krystallisiert und bei 78° im Vakuum konstant getrocknet.

4,403 mg Subst.: 11,440 mg CO_2, 2,525 mg H_2O. — 3,132 mg Subst.: 0,297 ccm N (18°, 724 mm).

$C_{32}H_{34}N_4O_4$	Ber.	C 71,37	H 6,32	N 10,40.
$C_{32}H_{36}N_4O_4$	Ber.	„ 71,11	„ 6,66	„ 10,37
	Gef.	„ 70,86	„ 6,42	„ 10,60.

Krystallographische Bestimmung dieses Abbau-Porphyrins.



Herr Prof. Steinmetz schreibt: „Kleine Krystallblättchen mit gekrümmter Seitenbegrenzung. Zweizählige Symmetrie scheint vorhanden zu sein. Starker Dichroismus der Auslöschungsrichtungen." (Vgl. Fig. 4).

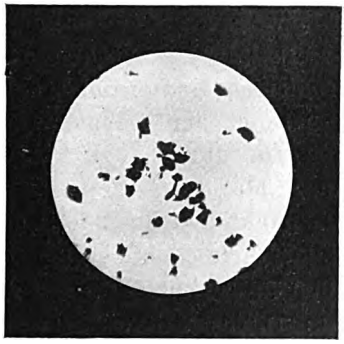


Fig. 4.

Kupfersalz von Phäoporphyrin a_4. Man löst in Pyridin, filtriert und gibt zur heißen Pyridinlösung eine heiße Lösung von Kupfer-

Digitized by Google

acetat in Eisessig, kocht bis zum Umschlag des Spektrums auf und läßt erkalten. Nach mehrtägigem Stehen krystallisieren trotz der ausgezeichneten krystallographischen Beschaffenheit des Ausgangsmaterials nur schlecht ausgebildete Krystalle von wenig Kupfersalz. Es wird aus Pyridin–Eisessig krystallisiert, wobei sehr schöne Nadeln erhalten werden (vgl. Fig. 5).

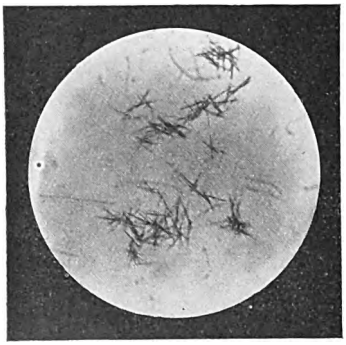


Fig. 5.

Fig. 6.

Eisensalz von Phäoporphyrin a_4. Es wird nach Lösung in Pyridin normal mit ferroacetathaltigem Eisessig unter Zusatz von etwas Natriumchlorid hergestellt, doch gelangt man selbst nach wochenlangem Stehen zu keiner Krystallisation.

Veresterung von Phäoporphyrin a_4.

Die Veresterung erfolgte wie gewöhnlich mit methylalkoholischem Chlorwasserstoff. Bei der Krystallisation aus Chloroform–Methylalkohol wurden derbe prismatische Platten mit korrodierten Kanten und einer charakteristischen Zeichnung parallel den Längskanten erhalten. Die Krystalle scheinen rot durch (vgl. Fig. 6). Zur Analyse wurde zweimal aus Chloroform–Methylalkohol umkrystallisiert, der Schmelzpunkt betrug 228°, der Mischschmelzpunkt mit Phylloerythrin-ester ergab *keine* Depression. Bei 78° im Vakuum getrocknet.

4,223 mg Subst.: 11,040 mg CO_2, 2,580 mg H_2O. — 4,081 mg Subst.: 0,349 ccm N (17°, 720 mm). — 4,567 mg Subst.: 3,480 mg AgJ (korr.).

$C_{34}H_{40}N_4O_4$	Ber.	C 71,83	H 7,04	N 9,86	$2OCH_3$	10,90
	Gef.	„ 71,30	„ 6,84	„ 9,53	„	9,92.

Digitized by Google

Alkali-Abbau von Phäoporphyrin a_4 und von β-Phäoporphyrin a_4.

Unter den Bedingungen, unter denen Rhodoporphyrin entsteht und im Gegensatz zu Phäoporphyrin a_6, das dabei kein Phylloporphyrin ergab, lieferte hier die mit $^1/_2$-proc. Salzsäure erhaltene Fraktion eine reichliche Menge an Phyllo-porphyrin, die mit 2-proc. HCl erhaltene Fraktion Pyrro-porphyrin, und zwar bedeutend mehr im Vergleich zum entstandenen Rhodoporphyrin als beim Abbau von Phäoporphyrin a_6 oder von Phäophorbid. Die 4-proc. Fraktion lieferte eine mäßige Ausbeute an Rhodo-porphyrin. Das entstandene Phyllo-porphyrin wurde durch Misch-Schmelzpunkt seines Esters mit Phyllo-ester anderer Darstellung identifiziert. Es wurde keine Depression erhalten.

Magnesiumsalz (Phyllin) *von Phäoporphyrin* a_6. Zu einer Lösung von Phäoporphyrin a_6 in abs. Pyridin wird portionsweise eine verdünnte Grignard-Lösung (15 ccm Äthylbromid, 75 ccm abs. Äther, 10 g Magnesiumspäne, von deren Überschuß nach beendeter Reaktion abgegossen wird und nun mit 150 ccm abs. Äther verdünnt) gegeben. Die Reaktion ist so heftig, daß in einem weiten Erlenmeyerkolben gearbeitet werden muß. Es tritt momentan Abscheidung eines festen Körpers auf. Zersetzt man vorsichtig mit Ammoniumchloridlösung, so erhält man außer den Flocken, die abfiltriert werden, eine ätherische Lösung, die in der Durchsicht mattgrün erscheint, in der Aufsicht kräftig orangerot fluoresciert.

Um die heftige Reaktion zu vermeiden, wird die beschriebene Grignard-Lösung noch etwa achtfach mit abs. Äther verdünnt und nun in einem Stöpselzylinder in diese Lösung unter Schütteln tropfenweise die Pyridinlösung des Porphyrins eingetragen. Wiederum scheidet sich ein flockiger Körper ab. Ebenso wird nach der Zersetzung die äußerst stark fluorescierende Ätherlösung von gleichem Spektralbefund wie beim Arbeiten in konz. Lösung erhalten.

Spektrum in Äther:

I. $\underbrace{667{,}3-655{,}9}_{661{,}6}$; II. $\underbrace{631{,}9-616{,}4}_{624{,}1}$; III. $\underbrace{585{,}4-578{,}9}_{582{,}1}$;

IV. $\underbrace{554{,}9-544{,}8}_{549{,}8}$; E.-Abs. etwa 453,6.

Intensität: I, IV, III, II.

Spaltung des Magnesiumsalzes von Phäoporphyrin a_6.

Mit 5-proc. Salzsäure wird das Magnesiumsalz sehr wenig aufgespalten, bei 12stündigem Schütteln auf der Maschine etwas mehr,

Digitized by Google

vollständig und sofort aber mit 15-proc. Säure. In allen Fällen ist das Spektrum des erhaltenen Porphyrins gleich.

In eisessighaltigem Äther:

I. 623,0; II. 568,7; III. 533,9; IV. $\underbrace{510{,}8—495{,}8}_{503{,}3}$; E.-Abs. 441,1.

Die Streifen I und II zeigen Übereinstimmung mit Ätioporphyrin bzw. Pyrroporphyrin. Die Streifen III und IV dagegen sind nach Rot verschoben. Die Prüfung auf Gehalt an Carboxylgruppen durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit $^n/_{10}$-KOH verlief negativ, da die Lauge weder Substanz aufnahm, noch Substanz ausflockte. Umkrystallisation aus Chloroform-Methylalkohol gelang nicht, doch ist das Porphyrin in Chloroform gut löslich.

Die Aufarbeitung der aus der Grignard-Reaktion resultierenden Flocken wurde durch Lösung in 25-proc. ätherges ättigter Salzsäure, dann durch Verdünnen und Überführung in Äther mittels Ammoniak vorgenommen. Die ätherische Lösung wurde fraktioniert, wobei erst in 2-proc. HCl wenig Porphyrin überführbar war, dessen Rotstreifen mit Ätioporphyrin identisch war, das aber im Gegensatz zu dem aus der Spaltung des in der ätherischen Lösung enthaltenen Phyllins resultierenden Porphyrins von $^n/_{10}$-KOH glatt aufgenommen wurde. Aus der Fraktion mit 4-proc. HCl wurde ebenso äußerst wenig eines Porphyrins erhalten, das gegen das Ätioporphyrin spektral nach Rot verschoben war.

Überführung von Phyllo- in Pyrro-porphyrin mittels Jodwasserstoff.

0,1 g Phylloporphyrin wird in 15 ccm Eisessig gelöst und mit 2 ccm Jodwasserstoffsäure (1,96) versetzt. Bei kurzem Stehen in der Kälte tritt keine Veränderung ein, beim Erhitzen jedoch findet Übergang in Pyrroporphyrin statt, das nach seiner Bildung bei weiterer Einwirkung der Jodwasserstoffsäure der Totalreduktion verfällt. 0,1 g Phylloporphyrin + 15 ccm Eisessig + 2 ccm Jodwasserstoffsäure ergaben nach 2 Minuten keine Veränderung, d. h. das Intensitätsverhältnis des starken Phyllostreifens (631) zum äußerst schwach vorhandenen Pyrrostreifen (622) war nicht verändert. Nach Zufügung eines weiteren Kubikzentimeters Jodwasserstoffsäure und weiterem Erhitzen von 2 Minuten war die Intensität des Phyllo- und Pyrrostreifens gleich geworden, während nach weiteren 2 Minuten spektroskopisch nur noch Pyrroporphyrin nachweisbar war.

Digitized by Google

Präparativ werden also 0,1 g Phyllo-porphyrin mit 15 ccm Eisessig und 3 ccm Jodwasserstoffsäure 5—6 Minuten im siedenden Wasserbad gehalten, dann abgekühlt, in Äther gegossen, Eisessig und Jodwasserstoff gründlich mit Wasser herausgewaschen, dann die ätherische Lösung von wenig nicht umgesetztem Phylloporphyrin mit $^1/_2$-proc. HCl befreit und das Pyrroporphyrin mit 4-proc. HCl ausgezogen, daraus wieder mittels Ammoniak in Äther gebracht, aus welchem durch Einengen prismatische Krystalle erhalten wurden. Nach der Veresterung ergab der Mischschmelzpunkt mit Pyrroporphyrin-ester anderer Darstellung keine Depression. Wurde die angewendete Jodwasserstoffsäure mit Phosphoniumjodid entfärbt, so konnte nach der Salzsäure-Extraktion im Restäther deutlich Jod nachgewiesen werden.

Überführung von Rhodo- in Pyrro-porphyrin mittels Jodwasserstoffsäure.

Die Methodik ist dieselbe wie bei Phylloporphyrin angegeben. Nach 2 Minuten ist der erst kaum wahrnehmbare Pyrrostreifen bereits deutlich, nach weiteren 2 Minuten ist das Intensitätsverhältnis zwischen Pyrro- und Rhodo-Streifen nicht wesentlich verändert, doch ist quantitativ bei der Fraktionierung bedeutend weniger Porphyrin in 4-proc. Salzsäure zu bringen wie vorher, d. h. das gebildete Pyrroporphyrin verfällt bereits der Totalreduktion, während das durch Jodwasserstoffsäure schwerer als Phyllo-porphyrin umwandelbare Rhodo-porphyrin noch in Pyrro-porphyrin übergeht. Nach weiteren 2 Minuten ist gegen den starken Pyrro-Streifen der Rhodo-Streifen nur noch schwach sichtbar. Zur Aufarbeitung wird in Äther gegossen, Eisessig und Jodwasserstoff durch Waschen mit Wasser entfernt und nun das gebildete Pyrroporphyrin mit 2-proc. Salzsäure ausgezogen. Mitextrahiertes Rhodoporphyrin wird durch eine zweite Fraktionierung entfernt. Nach Veresterung des Pyrro-porphyrins ergibt der Mischschmelzpunkt mit Pyrro-ester anderer Darstellung keine Depression.

Digitized by Google

Ein Versuch, Phyllo-porphyrin auf reduktivem Wege mittels Kaliumamalgam in $^n/_{10}$-KOH in Pyrro-porphyrin überzuführen, schlug fehl. Das Phyllo-porphyrin wurde unverändert zurückerhalten.

Zur Darstellung von Phyllo-erythrin.

Das von Löbisch und Fischler[1]) angegebene Verfahren zur Isolierung von Phyllo-erythrin aus Rindergalle, das dem neuerdings von Noack[2]) angegebenen an Ausbeute wesentlich nachsteht, wurde dahin abgeändert, daß zur Trocknung der ätherischen Auszüge kein Chlorcalcium mehr verwendet wurde, da dieses nach genügend langem Stehen den Farbstoff quantitativ adsorbiert. Sind die nach diesem Verfahren erhaltenen Ätherlösungen rein, so lassen sie bereits nach 12stündigem Stehen einen Teil des Farbstoffs in prachtvollen langen Nadeln, vermischt mit Nadeln einer Gallensäure, auskrystallisieren. Man filtriert, löst die Gallensäure in verdünntem Ammoniak, das nur sehr wenig Phyllo-erythrin aufnimmt. Bei dem Noackschen Darstellungsverfahren ist besonders darauf zu achten, daß nach der Entfernung des Chloroforms und Pyridins im Vakuum beim Aufnehmen des Rückstandes in Alkohol ein großer Teil des Phyllo-erythrins gar nicht mehr von diesem aufgenommen wird, sondern beim Filtrieren der heißen Lösung in bereits sehr reinem Zustand als Rückstand erhalten wird. Die Angaben von Noack über die vollkommene Löslichkeit dieses Extraktes in Alkohol können wir nicht bestätigen, und zwar hängt dies mit der Schwerlöslichkeit des reinen Phyllo-erythrins in Alkohol zusammen. So ist auch eine Umkrystallisation des einmal aus Alkohol abgeschiedenen Materials aus Chloroform nicht mehr möglich, da der Farbstoff in diesem unlöslich ist.[3]) Zur Umkrystallisation ohne weiteren Abbau ist lediglich Pyridin–Äther verwendbar, aus dem der Farbstoff bei vorsichtiger Krystallisation prachtvoll erhalten wird. Pyridin allein gibt bei äußerst konz. Lösungen unter großen Verlusten ebenfalls eine gute Krystallisation. Eine Fraktionierung unreinen Phyllo-erythrins aus ätherischer Lösung mittels Salzsäure kommt nicht in Frage, da das Phyllo-erythrin dabei ohne Veränderung des Spektrums einen Abbau erfährt.

Veresterung von Phyllo-erythrin mit Methylalkohol–Chlorwasserstoff.

Bei der Umkrystallisation des erhaltenen Esters aus Chloroform–Methylalkohol krystallisieren sofort schmetterlingähnliche stark korrodierte rot durchscheinende Krystallaggregate vom Schmelzp. 263°. Spektroskopisch besteht

[1]) M. 1903, S. 159.
[2]) H. 96, 293 (1916).
[3]) H. 182, 18 (1929).

Digitized by Google

Identität mit Phyllo-erythrin selbst, mit Phyllerythro-porphyrin und mit Phäoporphyrin a_6.

Zur Analyse wurde zweimal aus Chloroform–Methylalkohol umkrystallisiert und bei 78° im Vakuum getrocknet.

4,286 mg Subst.: 11,510 mg CO_2, 2,470 mg H_2O. — 3,218 mg Subst.: 0,301 ccm N (20°, 714 mm). — 2,848 mg Subst.: 1,340 mg AgJ (korr.).

$C_{33}H_{36}N_4O_3$ Ber. C 73,87 H 6,71 N 10,45 1(OCH_3) 5,78.

$C_{32}H_{36}N_4O_3$ (Monomethylester des β-Phyllerythroporphyrins).

	Ber.	C 73,28	H 6,87	N 10,68	OCH_3 5,91.
$C_{31}H_{36}N_4O_3$	Ber.	C 72,65	H 7,03	N 10,93	OCH_3 6,05.
	Gef.	„ 73,24	„ 6,45	„ 10,24	„ 6,22.

Krystallographische Untersuchung des Esters:

Herr Prof. Steinmetz schreibt: „Länglich geformte, aber unregelmäßig begrenzte Blättchen, öfters dendritisch ausgezackt, ohne bestimmbare geometrische Umrisse. Starker Dichroismus. Identität mit dem Ester aus Phäoporphrin a_6 nicht wahrscheinlich" (vgl. Fig. 7).

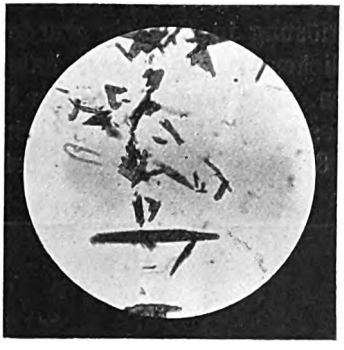


Fig. 7.

Veresterung von Phyllo-erythrin mit Diazomethan.

Man löst in wenig Pyridin und gibt so viel Aceton zu, daß kein Niederschlag erhalten wird. Dazu fügt man einen Überschuß ätherischer Diazomethanlösung, wobei Stickstoffentwicklung beobachtet wird. Es krystallisiert bald Ester neben wenig in Chloroform unlöslichem, unverändertem Phyllo-erythrin. Die Mutterlauge wird stark eingeengt und noch heiß mit dem mehrfachen Volumen heißen Methylalkohols versetzt. Es erscheinen prachtvolle, große, rot durchscheinende Prismen. Beim Umkrystalli-

Digitized by Google

sieren aus Chloroform–Methylalkohol krystallisiert der Ester momentan deshalb in sehr kleinen, jedoch lebhaft glänzenden prismatischen Krystallen vom Schmelzp. 261°. Mischschmelzpunkt mit dem oben beschriebenen Phyllo-erythrinester ohne Depression.

Zur Analyse wurde zweimal aus Chloroform–Methylalkohol umkrystallisiert und bei 78° im Vakuum getrocknet.

4,566 mg Subst.: 11,450 mg CO_2, 2,500 mg H_2O, 0,050 mg Asche. — 3,497 mg Subst.: 0,302 ccm N (18°, 727 mm).

$C_{36}H_{42}N_4O_6$	Ber.	C 69,00	H 6,70	N 8,94.
	Gef.	„ 68,39	„ 6,13	„ 9,69.
	Ber.	1(OCH_3) 4,95	2(OCH_3) 9,90.	
	Gef.		8,37.	

Kupfersalz von Phyllo-erythrin. Das Kupfersalz wurde nach der von H. Fischer[1]) angegebenen Vorschrift hergestellt. Lediglich die Dauer des Aufkochens nach Zugabe der Kupferacetatlösung in Eisessig wurde erhöht, um mit Sicherheit sämtliches Material dem dabei stattfindenden Abbau zuzuführen. Es wurden nach der Umkrystallisation aus Pyridin–Eisessig sehr feine lange, gebogene Nadeln erhalten (vgl. Fig. 8). Getrocknet wurde bei 78° im Vakuum.

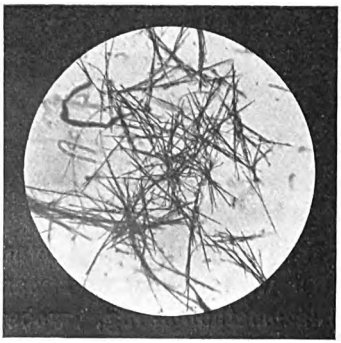


Fig. 8.

Fig. 9.

4,445, 4,010 mg Subst.: 11,005, 9,655 mg CO_2, 2,390, 2,110 mg H_2O. — 4,445, 4,010 mg Subst.: 0,545, 0,530 mg CuO. — 3,014, 2,758 mg Subst.: 0,248 (17°, 719 mm), 0,236 (18°, 721 mm) ccm N.

[1]) H. 96, 292 (1916).

Digitized by Google

$C_{34}H_{36}N_4O_3Cu$
Ber. C 66,66 H 5,88 N 9,15 Cu 10,46.

$C_{32}H_{36}N_4O_3Cu$
Ber. C 65,25 H 6,12 N 9,52 Cu 10,88.
Gef. „ 67,52, 65,67*) „ 6,02, 5,89*) „ 9,16, 9,52*) „ 9,80, 10,56.*)

*) Bei diesem Analysenmaterial war die Dauer des Aufkochens bei der Darstellung länger.

In beiden Fällen stimmt bei der Berechnung der Analyse sowohl bezogen auf Stickstoff als bezogen auf Kupfer, das Verhältnis von N zu O zu Cu auf 4 : 3 : 1.

Eisensalz von Phyllo-erythrin. Trotz wochenlangem Stehen konnte auf dem gewöhnlichen Wege der Eisensalzherstellung keine Krystallisation erhalten werden, dagegen gelang die Spektroskopie. Hämochromogenspektrum in Chloroformlösung nach Hydrazinzusatz $\underbrace{588{,}5—571{,}5}_{580{,}0}$.

Entfernung des Kupfers aus Phyllo-erythrin-Kupfersalz.

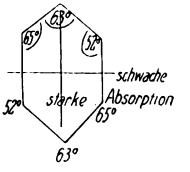
Versuche mit Hydrazin-Eisessig und Kaliumamalgam verliefen negativ, dagegen gelang die Entfernung mit konz. Schwefelsäure. Man löst das Kupfersalz in konz. Schwefelsäure, gießt auf Eis und saugt das ausgeflockte Porphyrin auf einem kleinen Filter ab, das bei 60° getrocknet wird. Nun wird in Pyridin gelöst und mit Äther zur Krystallisation gebracht. Zur Analyse bei 78° im Vakuum getrocknet.

3,811 mg Subst.: 10,060 mg CO_2, 2,330 mg H_2O. — 3,214 mg Subst.: 0,311 ccm N (19°, 726 mm).

$C_{30}H_{36}N_4O_3$ Ber. C 72,00 H 7,20 N 11,20.
Gef. „ 71,99 „ 6,84 „ 10,81.

Krystallographische Untersuchung dieses Porphyrins.

Herr Prof. Steinmetz schreibt: „6 seitige Blättchen mit 3 Winkeln, 65, 63, 52, alle ∓ 1,5°. Im weißen Licht ist die Schwingungsrichtung der starken Absorption praktisch parallel der Begrenzungskante, an deren einem Ende der Winkel von 52° und an deren anderem Ende der Winkel von 65° liegt" (vgl. Fig. 9).



Salzsäureabbau des Phyllo-erythrins zu β-Phyllerythroporphyrin.

Man bringt Phyllo-erythrin über Pyridin in Äther, wäscht das Pyridin mit 2-proc. Salzsäure heraus und zieht aus der ätherischen Lösung den Farbstoff mit 15-proc. HCl aus. Diese wird auf 3 Proc. Gehalt verdünnt und scheidet

Digitized by Google

nach 2 × 24 stündigem Stehen fast quantitativ *β-Phyll-erythroporphyrin* in Form roter Blättchen ab. Es handelt sich dabei nicht um ein Chlorhydrat, da die Lösung des isolierten Materials in Aceton das Spektrum des freien Porphyrins aufweist. (Oktaäthylporphin–Chlorhydrat zeigt in Aceton Chlorhydratspektrum.)[1] Sollte bei der Verdünnung der Salzsäure grüne, amorphe Substanz ausflocken, von Verunreinigungen des Phyllo-erythrins herrührend, so wird nach dem Filtrieren mit wenig Aceton diese Verunreinigung leicht herausgewaschen. Die Umkrystallisation des Porphyrins gelang ebenfalls aus Pyridin–Äther, indem die heiße filtrierte Pyridinlösung mit so viel Äther versetzt wird, bis eben am Rande Krystallisation beginnt. Nach einigem Stehen werden rot durchscheinende prismatische Blättchen von blauem Oberflächenglanz erhalten. Das Spektrum in pyridinhaltigem Äther ist identisch mit dem des unveränderten Phyllo-erythrins aus Galle und dem von Phäoporphyrin a_6. Trotzdem unterscheiden sich die Analysenresultate sehr wesentlich.

Es wurde bei 78° im Vakuum getrocknet.

5,032 mg Subst.: 13,520 mg CO_2, 2,890 mg H_2O. — 2,503 mg Subst.: 0,244 ccm N (16°, 720 mm).

$C_{31}H_{30}N_4O_3$	Ber. C 73,52	H 5,93	N 11,07.
$C_{30}H_{31}N_4O_3$	„ „ 72,73	„ 6,09	„ 11,34.
$C_{31}H_{34}N_4O_3$	„ „ 72,94	„ 6,66	„ 10,98.
$C_{30}H_{35}N_4O_3$	„ „ 72,14	„ 7,01	„ 11,22.
	Gef. „ 73,28	„ 6,03	„ 10,91.

Krystallographische Untersuchung von Phyllo-erythrin aus Pyridin–Äther.[2])

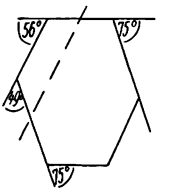
Herr Prof. Steinmetz schreibt: „Tafelige, flache Prismen, vorwiegend 4-, aber auch oft 6 seitig begrenzt. Ebene Winkel 56°, 49°,

[1]) A. 468, 58 (1929).

[2]) Löbisch und Fischler gaben bereits in den Monatsheften 1903, S. 339 eine krystallographische Bestimmung des Phylloerythrins an. „Die gewöhnlichsten Umrisse der Kryställchen sind Rhomben oder Rhomboide von 103° bzw. 77°.“ Doch war die Größe der Krystalle nur $^1/_{10}$ mm. Die Substanz war nicht rein, wie die Analyse beweist, die auf eine Formulierung $C_{32}H_{34}N_4O_5$ ungenau stimmte. (C 69,60, H 6,60, N 10,41).

Digitized by Google

75°, ∓ 2°. Die Schwingungsrichtung der starken Absorption liegt praktisch der Kante parallel, die an die Winkel von 49° und 56° grenzt (vgl. Fig. 10). Auffallend ist die nahe Übereinstimmung der gemessenen Winkel an beiden Substanzen (Vergleichsmaterial ist Phäoporphyrin a_6) und die analoge Orientierung der stark absorbierenden Schwingungsrichtung. Eine Identität ist nicht mit Sicherheit zu behaupten, aber auch nicht ganz abzulehnen."



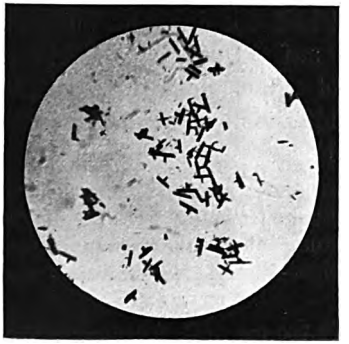


Fig. 10.

Fig. 11.

Krystallographische Bestimmung des β-Phyllerythroporphyrins.

Krystalle von ähnlicher Ausbildung wie die des Phyllerythroporphyrins, aber mit stark korrodierten Kanten. Möglicherweise sind sie mit dem Phyllerythroporphyrin identisch, bei dem mangelhaften Erhaltungszustand aber nicht zu beweisen.

Veresterung von β-Phyllerythro-porphyrin.

Es wird mit Methylalkohol–Chlorwasserstoff verestert. Die resultierende Krystallisation besteht aus Prismen, die nicht mehr so stark dendritisch sind wie die des Esters, der direkt aus Phylloerythrin erhalten wird. Schmelzpunkt 246°. Beachtenswert ist, daß auch hier trotz der hervorragenden Krystallisation ein Hinauftreiben des Schmelzpunktes auf die ursprüngliche Höhe des direkt aus Phylloerythrin erhaltenen Esters nicht möglich war. Der Mischschmelzpunkt mit Phylloerythrinester liefert keine Depression.

Digitized by Google

Zur Analyse zweimal aus Chloroform–Methylalkohol umkrystallisiert und bei 78° getrocknet.

4,686 mg Subst.: 12,565 mg CO_2, 2,730 mg H_2O. — 3,342 mg Subst.: 0,302 ccm N (19°, 729 mm).

$C_{32}H_{36}N_4O_3$	Ber.	C 73,28	H 6,87	N 10,68.
	Gef.	„ 73,13	„ 6,52	„ 10,13.

Abbau des Phyllo-erythrins durch Eisessig zu Phyllerythroporphyrin.

Man löst heiß in Pyridin, gibt heiß das doppelte Volumen Eisessig zu und kocht kräftig auf. Unter Grünfärbung der Lösung scheiden sich bald glänzende prismatische Nadeln ab, die in der Aufsicht blau-violett, in der Durchsicht rot erscheinen (vgl. Fig. 11).

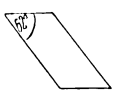
Diese Krystallisation wird nicht erhalten, wenn das angewendete Phyllo-erythrin noch aus der Darstellung fetthaltig ist. In diesem Falle ist es notwendig, die Aufarbeitung über Äther vorzunehmen. Zur Analyse wurde nochmals aus Pyridin–Eisessig krystallisiert und bei 78° im Vakuum getrocknet.

4,498 mg Subst.: 12,130 mg CO_2, 2,700 mg H_2O, 0,045 mg Asche. — 3,681, 3,455 mg Subst.: 0,331 (17°, 720 mm), 0,314 (18°, 716 mm) ccm N.

$C_{34}H_{36}N_4O_3$	Ber.	C 74,45	H 6,56	N 9,80.
	Gef.	„ 74,29	„ 6,78	„ 10,03, 10,04.

Krystallographische Bestimmung des Phyllerythro-porphyrins.

Herr Prof. Steinmetz teilt mit: „Bündel von länglichen, rhomboidal begrenzten Plättchen, selten durch erkennbare ebene Winkel



von etwa 62° charakterisiert; der kurzen Begrenzungskante läuft die Auslöschungsrichtung der starken Absorption ungefähr parallel. Der Identitätsnachweis mit dem durch Entkupferung des Phylloerythrin-kupfersalzes erhaltenen Porphyrin oder dem Phäoporphyrin a_4 ist nicht sicher zu erbringen, wohl auch nicht ganz wahrscheinlich."

Bestimmung des aktiven Wasserstoffes von Phäoporphyrinen, Phyllo-erythrin und Phyllerythro-porphyrin.

Phäoporphyrin a_6: M = 584.

Einwage:	0,0297 g (707 mm, 21°)
Ablesung:	8,7 ccm
Blindwert:	1,3 ccm
	7,4 ccm aktiver Wasserstoff = 5,64.

Digitized by Google

Phylloerythrin: M = 584 (596).

Einwage: 0,0393 g (707 mm, 22°)
Ablesung: 11,4 ccm
Blindwert: 1,3 ccm

10,1 ccm aktiver Wasserstoff (M = 584) = 5,80
(M = 596) = 5,92.

Phäoporphyrin a_4: M = 538.

Einwage: 0,0367 g (707 mm, 22°)
Ablesung: 11,9 ccm
Blindwert: 1,3 ccm

10,6 ccm aktiver Wasserstoff = 6,01.

Phyllerythro-porphyrin: M = 548.

Einwage: 0,0197 g (707 mm, 22°)
Ablesung: 4,8 ccm
Blindwert: 0,8 ccm

4,0 ccm aktiver Wasserstoff = 4,3.

Alkaliabbau von Phyllo-erythrin.

0,1 g Phyllo-erythrin, gelöst in 2 ccm Pyridin, wird mit 4 ccm methylalkoholischem Kali und einem Überschuß von Magnesiumoxyd im Bombenrohr 5 Stunden auf 155° gehalten. Nach der Aufarbeitung des Phyllins resultiert in der ätherischen Lösung ein Porphyrin-Gemisch, aus dem nach Fraktionierung die 4-proc. salzsaure Fraktion nach Rücktreiben in Äther und Einengen desselben die Krystallisation von wenig Rhodoporphyrin ergab. Nach Veresterung ergab der Mischschmelzpunkt mit Rhodoporphyrin-ester anderer Darstellung keine Depression. Phylloporphyrin entstand nicht.

Alkaliabbau von Phyllerythro-porphyrin.

Im Gegensatz zu Phyllo-erythrin selbst, das hierbei kein Phyllo-porphyrin lieferte, entstand dieses hier reichlich. Es wurde verestert und ergab mit Phyllo-porphyrinester anderer Darstellung keine Depression. Aus der 2-proc. salzsauren Fraktion wurde an Stelle von Pyrro-porphyrin ein Porphyrin folgenden Spektrums in nicht isolierbarer Menge erhalten:

Digitized by Google

I. 622,5; II. Vorbeschattung ab 587,1, zwei Maximas 574,6 bzw. 567,1; III. 545,3; (IV. 525,6); V. 511,1—489,7 (500,4); E.-Abs. 439,0.

Die 4-proc. salzsaure Fraktion lieferte auch hier wenig Rhodoporphyrin. (Spektroskopischer Identitätsnachweis).

Spektren.

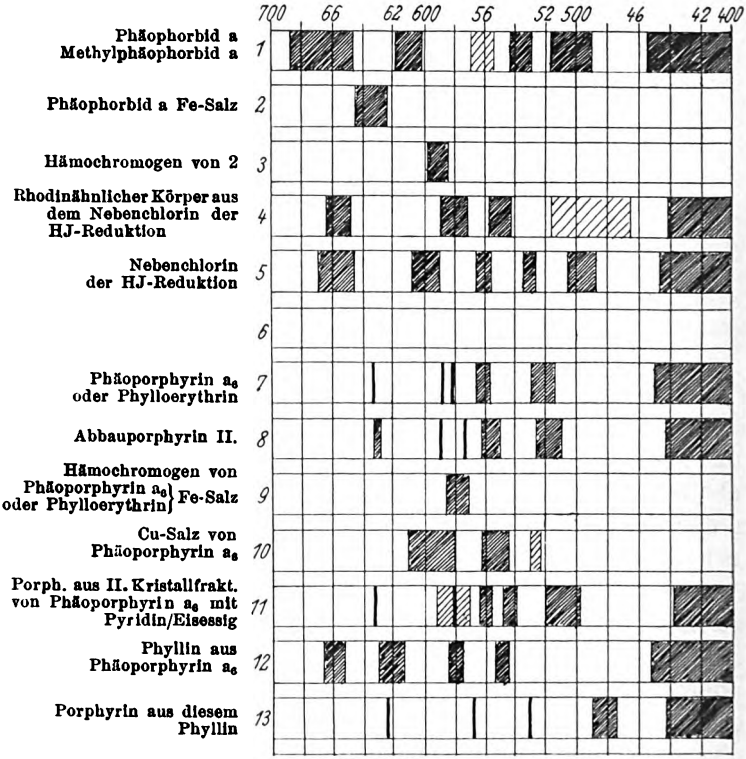


Fig. 12.

(Abgeschlossen am 28. August 1929.)

Digitized by Google

Zur Stereochemie bicyclischer Ringsysteme. V. $\Delta_{9,10}$-Oktalin;

von *Walter Hückel, Rolf Danneel*[1]), *Albert Schwartz* und *Achim Gercke*.

Mit 2 Figuren im Text.

[Aus dem Allgemeinen chemischen Universitätslaboratorium Göttingen und dem chemischen Institut der Universität Freiburg i. Br.]

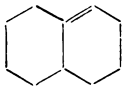
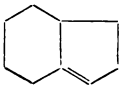
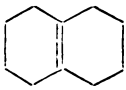
(Eingelaufen am 10. Juli 1929.)

Die Untersuchung der Oktaline ist in Angriff genommen worden, um festzustellen, inwieweit die räumliche Anordnung der Substituenten an doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen durch die grob modellmäßige Darstellung nach van't Hoff — Aneinanderlagerung zweier Tetraeder mit einer Kante — wiedergegeben werden kann. Während für die tetraedersymmetrische Anordnung einfach gebundener Kohlenstoffatome der erhöhte Energieinhalt gespannter Ringsysteme spricht — wie weit man in der Anwendung des Tetraeders gehen darf, wird sich aus noch im Gange befindlichen Untersuchungen ergeben —, hat man kein ähnliches Argument für die Normallagen der an doppelt gebundenen Atomen befindlichen Substituenten. In einem Punkte ist die van't Hoffsche Darstellung sicher nicht zutreffend; die von ihr geforderte starke Annäherung der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome findet nicht statt, wie schon der Vergleich der Abstände der Kohlenstoffatome im Diamant ($1{,}54.10^{-8}$ cm) und im Graphit ($1{,}45.10^{-8}$ cm) zeigt. Man wird vielmehr für das Äthylen praktisch denselben Abstand wie bei einfach gebundenen Atomen in modellmäßiger Darstellung verwerten müssen. Ob nun die nach van't Hoff zu erwartenden Valenzrichtungen ungefähr die richtigen sind, erscheint danach zum mindesten zweifelhaft.

[1]) Diss. Göttingen 1927.

Digitized by Google

Unter der Voraussetzung der Richtigkeit des van't Hoffschen Bildes hat Bredt[1]) Modellbetrachtungen angestellt, die ihn zu Voraussagen über die Stabilität von ungesättigten Ringsystemen führen, die qualitativ mit der Erfahrung übereinstimmen. Wegen der zu großen „Spannung" im Sinne von Baeyer sind Brückenringsysteme mit Doppelbindungen an den Brückenköpfen nicht existenzfähig, wenn nicht Ringe mit sehr großer Gliederzahl (bei denen solche Beispiele bisher noch nicht bekannt geworden sind) vorliegen. Diese Bredtsche Regel findet aber keine Anwendung auf die Verzweigungen in kondensierten Ringsystemen, von denen Typen wie I und II keine nennens-

I  II  III 

werte Spannung zeigen. Es ist dabei übrigens ganz gleichgültig, ob man den von van't Hoff geforderten zu kleinen Abstand der doppelt gebundenen C-Atome annimmt, oder ob man die C-Atome in ihre normale Entfernung unter Beibehaltung der Richtung der beiden freien Valenzen auseinander rückt.

Die von Bredt ausführlich diskutierten Folgerungen[2]) werden aber nicht von allen Seiten[3]) als gültig anerkannt, denn es ist noch kein einfaches carbocyclisches System vom oben genannten Typus dargestellt worden, geschweige denn ein Energieinhalt bekannt. Da das $\Delta_{1,9}$-Oktalin (I) die am leichtesten zugängliche Verbindung dieser Art zu sein scheint, wurde zunächst seine Darstellung aus geeigneten Verbindungen untersucht. Bei den ersten dahin zielenden Versuchen entstand aber unter Wanderung der Doppelbindung das $\Delta_{9,10}$-Oktalin (III).

---

[1]) Bredt, Houben, Levy, B. **35**, 1286 (1902); Bredt, A. **395**, 26 (1913); A. **437**, 1 (1924); Bredt u. Holz, J. pr. [2] **95**, 134 (1917); vgl. Mohr, J. pr. [2] **98**, 326 (1918).

[2]) Besonders klar in der Abhandlung: Ist die Beständigkeit der Ketopinsäure ein Sonderfall der Bredtschen Regel? Annales Academiae Scientiarum Fennicae, Ser. A, Tom XXIX, No. 2.

[3]) Z. B. Ruzicka, Helv. **3**, 785 (1920); **7**, 88 (1924).

Digitized by Google

Die Untersuchung dieses bisher noch unbekannten Kohlenwasserstoffs, sowie der unter anderen Versuchsbedingungen entstehenden Oktaline hat einen größeren Umfang angenommen, als ursprünglich beabsichtigt war. Obwohl eine Lösung der eingangs gegebenen Problemstellung durch Darstellung eines $\Delta_{1,9}$-Oktalins und durch den Vergleich der Verbrennungswärmen der verschiedenen Oktaline noch nicht erreicht worden ist, soll doch mit Rücksicht auf andere, stofflich das gleiche Gebiet behandelnden Arbeiten schon jetzt eine Mitteilung über die bei den Umsetzungen erhaltenen Stoffe erfolgen, um Vergleiche zu erleichtern.

So haben kürzlich Nametkin und Glagoleff[1]) einen Kohlenwasserstoff als *$\Delta_{9,10}$-Oktalin* beschrieben, den sie aus tert. 9-Nitrodekalin (dessen sterische Einheitlichkeit nicht feststeht) über das 9-Aminodekalin erhalten haben. Es ist nach ihren Angaben über den Kohlenwasserstoff zwar wahrscheinlich, daß er $\Delta_{9,10}$-Oktalin enthält (ein Beweis der Einheitlichkeit ist auch hier nicht erbracht), aber eine *sichere* Identifizierung mit dem im folgenden beschriebenen $\Delta_{9,10}$-Oktalin ist danach nicht möglich; der Konstitutionsbeweis, der sich lediglich auf den Verlauf der Wasserabspaltung aus einem uneinheitlichen Glykol gründet, erscheint in keiner Weise zwingend.

Bildungsweisen der Oktaline.

Von den verschiedenen Oktalinen ist das *trans-Δ_2-Oktalin*, Schmelzp. -24^0, bereits durch die Arbeiten von Leroux[2]) bekannt und charakterisiert. Es entsteht aus dem trans-β-Dekalol, Schmelzp. 75^0, durch Wasserabspaltung mit Kaliumbisulfat. Dibromid, Schmelzp. 85^0, Nitrosochlorid braun, flüssig, Oxydation gibt trans-Cyclohexan-diessigsäure, Schmelzp. 167^0.

Ein Gemisch von *cis-Δ_1- und cis-Δ_2-Oktalin* entsteht aus cis-β-Dekalol, Schmelzp. 105^0, mit Kaliumbisulfat[3]), es

[1]) B. **62**, 1570 (1929). [2]) A. ch. [8] **21**, 458 (1910).
[3]) B. **58**, 1451 (1926).

Digitized by Google

krystallisiert nicht. Dibromid, Schmelzp. 61°, Nitrosochlorid weiß, Schmelzp. 186°; ob Dibromid und Nitrosochlorid demselben Oktalin zugehören, ist noch nicht entschieden. Oxydation gibt cis-Cyclohexan-diessigsäure, Schmelzpunkt 159—161°, und cis-Cyclohexanpropioncarbonsäure, Schmelzp. 103°.

Mit Naphtalinsulfosäure[1]) entsteht aus trans-β-Dekalol ein nicht krystallisierendes Oktalin, Nitrosochlorid flüssig; Spuren eines krystallisierten Dibromids, Schmelzp. 159°.

Aus cis-β-Dekalol, Schmelzp. 105°, entsteht mit Zinkchlorid ein Oktalin, das ein blaues Nitrosochlorid, Schmelzpunkt 91°, neben geringen Mengen eines weißen, Schmelzpunkt etwa 180°, gibt. Oxydation gibt ölige Säuren und etwas cis-Cyclohexandiessigsäure.

Von den α-Dekalolen wurden trans-α-Dekalol, Schmelzpunkt 63°, und cis-α-Dekalol, Schmelzp. 93°, untersucht.

trans-α-Dekalol, Schmelzp. 63°, spaltet sehr schwer Wasser ab; das mit $KHSO_4$ entstandene Oktalin gibt in Übereinstimmung mit Leroux[2]) ein Dibromid, Schmelzpunkt 144—145°.

cis-α-Dekalol, Schmelzp. 93°, verliert mit Kaliumbisulfat leichter Wasser, aber immerhin viel schwerer als cis-β-Dekalol, Schmelzp. 105°; glatt vollzieht sich dagegen die Wasserabspaltung mit Naphtalinsulfosäure. In beiden Fällen entsteht ein Oktalingemisch, Schmelzp. −50 bis −42°, Dibromid, Schmelzp. 159° (nicht ganz einheitlich); Nitrosochlorid blau, Schmelzp. 91°; Oxydation ergibt δ-Ketosebacinsäure.

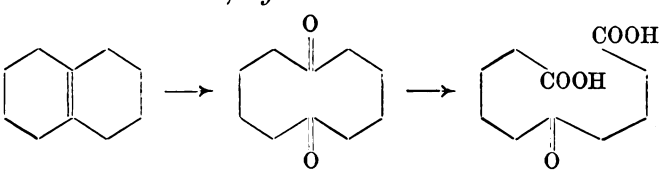
Die Zersetzung des Toluolsulfosäureesters des cis-α-Dekalols, Schmelzp. 93°, verläuft beim kurzen Kochen in methylalkoholischer Lösung vollständig und gibt ein Oktalingemisch, Schmelzp. −60 bis −40°. Nitrosochlorid blau, Schmelzp. 91° und weiß, Schmelzp. 127°; Oxydation mit Permanganat gab bisher außer einem bei 68—69° schmelzendem Glykol und Bernsteinsäure keine sicher identifizierten Produkte.

---

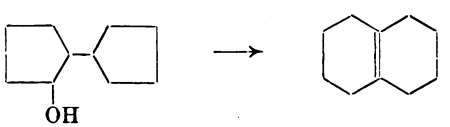
[1]) Nach Grün u. Czerny, B. 59, 54 (1926). [2]) A. a. O.

Digitized by Google

Die Bildung eines festen blauen Nitrosochlorids läßt nach einer von Thiele[1]) angegebenen Regel, von der bisher noch keine Ausnahmen bekannt geworden sind, auf die Lage der Doppelbindung zwischen zwei tertiären Kohlenstoffatomen schließen. Wenn bei der Wasserabspaltung keine Umlagerung des Ringsystems stattgefunden und sich lediglich die Doppelbindung verschoben hat, mußten die Oktalingemische, welche das blaue Nitrosochlorid lieferten, $\Delta_{9,10}$-Oktalin enthalten. Dieser Kohlenwasserstoff wurde in reinem Zustande aus dem Nitrosochlorid mittels Natriummethylat nach Wallach[2]) gewonnen, Schmelzp. -34^0. Seine Konstitution folgt aus den Ergebnissen des oxydativen Abbaues. — Kaliumpermanganat gibt δ-Keto-sebacinsäure, die Ozonisierung liefert geringe Mengen der gleichen Säure neben einem Diketon, *Cyclodekandion*:



Das $\Delta_{9,10}$-Oktalin entsteht ferner außer aus den verschiedenen α- und β-Dekalolen auch durch Wasserabspaltung aus dem trans-o-Cyclopentyl-cyclopentanol mittels Zinkchlorids bei 140^0:



Über diese Umlagerung eines Ringsystems soll in anderem Zusammenhange berichtet werden.

Eigenschaften des $\Delta_{9,10}$-Oktalins im Vergleich mit dem trans-Δ_2-Oktalin.

Die Verbrennungswärme der beiden Kohlenwasserstoffe, die Herr Prof. Roth in liebenswürdiger Weise bestimmte,

[1]) B. **27**, 454 (1894); vgl. Wallach, A. **353**, 308 (1907); A. **360**, 37 (1089); A. **396**, 280 (1913) und Baeyer, B. **27**, 445 (1894).

[2]) A. **379**, 196 (1911); A. **381**, 88 (1911); A. **389**, 191 (1912).

Digitized by Google

ist jedenfalls nicht sehr verschieden; um genaue Werte zu erhalten, müßten noch weitere Präparate untersucht werden, da es anscheinend sehr schwer ist, absolut reine Stoffe zu erhalten. Für das trans-Δ_2-Oktalin wurde für zwei verschiedene Präparate als Mittel aus mehreren Bestimmungen gefunden 1451 und 1448 Cal pro Mol; für das $\Delta_{9,10}$-Oktalin bei einem Präparat 1450 Cal pro Mol. Vorläufig kann also die Verbrennungswärme beider Verbindungen als praktisch gleich angesehen werden.

Charakteristisch ist der Unterschied des Röntgenbildes im flüssigen Zustande, das Herr Dr. Katz[1]), Amsterdam, aufgenommen hat. Das trans-Δ_2-Oktalin zeigt keinen äußeren Ring, ebensowenig wie die beiden Dekaline, während das $\Delta_{9,10}$-Oktalin einen scharfen äußeren Ring, ähnlich wie Naphtalin und seine Dihydroderivate hat. Das spricht für eine erhebliche Orientierung der Teilchen im flüssigen Zustande, für die man in Analogie mit dem Naphtalin ebenen Bau und Starrheit verantwortlich machen wird. Am Modell wird dieser Unterschied gegenüber dem trans-Δ_2-Oktalin, wenn man die Valenzrichtungen der Doppelbindungen wie van't Hoff annimmt, ohne weiteres klar.

Interessant sind die Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten.

1. Hydrierung. trans-Δ_2-Oktalin wird etwa 3 mal so rasch mit Platinmohr als Katalysator hydriert wie $\Delta_{9,10}$-Oktalin, und zwar sowohl in Eisessig wie in Äther als Lösungsmittel. In Äther erfordert die Hydrierung etwa die $1^1/_2$ fache Zeit wie in Eisessig. Aus dem $\Delta_{9,10}$-Oktalin entsteht dabei ein Gemisch von cis- und trans-Dekalin, bei der rascher verlaufenden Hydrierung in Eisessig im Verhältnis 2 : 1, bei der langsameren in Äther im Verhältnis 1 : 1. Mit zunehmender Dauer der Hydrierung entsteht also das stabilere trans-Dekalin in größerer Menge, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Ott bei der Hydrierung anderer Verbindungen mit mehrfacher Bindung.

2. Oxydation. Von Kaliumpermanganat wird das trans-

[1]) Z. Ang. **41**, 336 (1928).

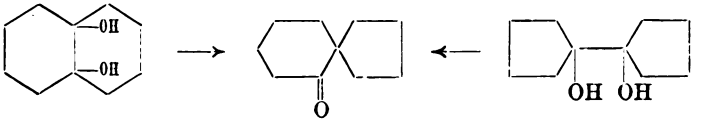
Digitized by Google

Δ_2-Oktalin viel rascher als das $\Delta_{9,10}$-Oktalin oxydiert, bei dem nicht einmal die Baeyersche Probe positiv ausfällt. Es gelingt deshalb nicht, durch vorsichtige Oxydation mit Kaliumpermanganat Dekalin-9,10-diol zu fassen, da dieses rascher weiter zur δ-Keto-sebacinsäure oxydiert wird, als der Kohlenwasserstoff zum Diol.

Gerade umgekehrt verhalten sich die beiden Oktaline gegenüber Benzopersäure. Das $\Delta_{9,10}$-Oktalin ist bei 0° schon innerhalb 5 Minuten fast vollständig in das Oktalinoxyd übergeführt, während das trans-Δ_2-Oktalin mehrere Stunden bis zur Beendigung der Reaktion braucht.

Das 9,10-Oktalinoxyd gibt ein Röntgenbild, bei dem der äußere Ring des $\Delta_{9,10}$-Oktalins völlig verschwunden ist; es ist nach dem Modell als cis-Dekalinderivat weder starr, noch eben gebaut.

Die Hydratation des 9,10-Oxyds zum Glykol vollzieht sich in schwach überchlorsaurer Lösung sehr rasch, wie das auch sonst für ditertiäre Oxyde bekannt ist. Das entstehende Glykol besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt; ob eine sonst bei Glykolen mehrfach beobachtete Polymorphie vorliegt, oder ob es aus einem Gemisch von cis- und trans-Dekalin-9,10-diol besteht, wird noch untersucht. Bei der Behandlung mit starker Schwefelsäure erleidet es die normale Pinakolinumlagerung, die zu dem Cyclohexanon-spirocyclopentan führt, das Meiser[1]) früher durch Pinakolinumlagerung des Cyclopentanon-pinakons erhalten hat:



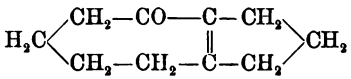
Cyclodekandion.

Durch die Aufoxydation des $\Delta_{9,10}$-Oktalins an der Doppelbindung, die das bicyclische System zusammenhält, ist mit dem Cyclodekandion das erste in größerer Menge darstellbare Cyclodekanderivat gewonnen worden. Es lag nahe,

[1]) B. 32, 2055 (1899).

Digitized by Google

diese Verbindung zum Ausgangspunkt für die Darstellung des Cyclodekans zu nehmen, um durch dessen Verbrennungswärme weitere Anhaltspunkte für die Brauchbarkeit der Mohrschen Vorstellung vom Bau vielgliedriger Ringe zu bekommen. Das eigentümliche Verhalten des Diketons hat jedoch so viele Vorarbeiten nötig gemacht, daß bisher die Darstellung des Cyclodekans noch nicht geglückt ist. Besonders auffallend und bei allen Umsetzungen, z. B. auch der Oximierung und Semicarbazonbildung, störend ist die leicht erfolgende Umwandlung in ein um 1 Mol Wasser ärmeres ungesättigtes Monoketon $C_{10}H_{14}O$ vom Schmelzp. 37°, das sich im Laufe der Zeit umwandelt. Sein Konstitutionsbeweis steht noch aus, aber vielleicht kann man nach Analogien die Bildung eines Ketons von der Formel:



annehmen. Jedenfalls ist es *nicht* identisch mit einem Oktalon, das durch Oxydation mit Chromsäure aus $\Delta_{9,10}$-Oktalin entsteht. Das Keton bildet sich langsam schon beim Kochen der wäßrigen Lösung des Dions, rascher in alkalischer oder in saurer Lösung.

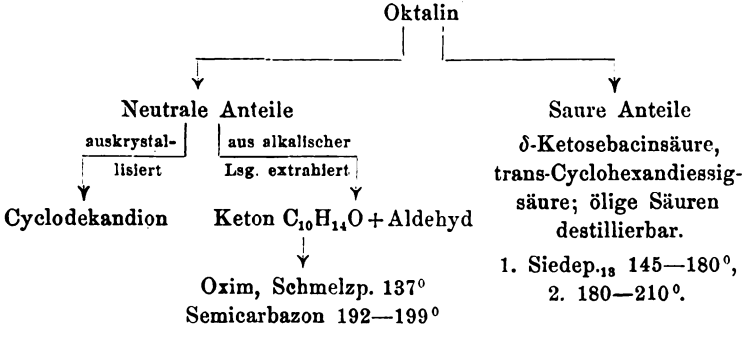
Verbindungen, die bei der Darstellung des reinen $\Delta_{9,10}$-Oktalins aus Roh-oktalin als Nebenprodukte entstehen.

Als Darstellungsmethode für das $\Delta_{9,10}$-Oktalin wurde die Wasserabspaltung mittels Zinkchlorids aus einem technischen β-Dekalolgemisch, das alle vier isomeren Dekalole, trans-β-Dekalol 75°, aber in überwiegender Menge enthielt, ausgearbeitet. Bei der Aufarbeitung und Untersuchung dieses Oktalingemisches, sowie der bei der Gewinnung des blauen 9-Nitroso-10-chlordekalins abfallenden Nitrosochloride wurde eine ganze Reihe von Verbindungen erhalten, die zum Teil noch der Konstitutionsaufklärung harren und hier nur in einigen Stammbäumen, die ihre Herkunft erkennen lassen, aufgezählt seien.

Digitized by Google

Untersuchung des Roh-oktalins aus β-Dekalolgemisch mit $ZnCl_2$.

1. Oxonisierung in Eisessig.



(Fortsetzung der Formel siehe S. 130—131.)

Experimenteller Teil.

Die Versuchsbedingungen, unter denen die Oktaline aus den verschiedenen Dekalolen entstehen, sowie die physikalischen Konstanten dieser Oktaline sind in den Dissertationen von H. Friedrich, Göttingen 1926 und Rolf Danneel, Göttingen 1927 beschrieben. Die Zersetzung des Toluolsulfosäureesters des *cis*-α-Dekalols durch Kochen in methylalkoholischer Lösung findet sich in der Dissertation von Ernst Frank, Göttingen 1928, S. 38; auf ihre nähere Beschreibung sei hier verzichtet, da sie noch weiter untersucht werden soll. Das Dibromid, Schmelzp. 61°, aus dem Gemisch von *cis* Δ_1- und Δ_2-Oktalin, hat Herr Dr. Brinkmann dargestellt; Analyse des aus Alkohol umkrystallisierten Dibromids:

3,820 mg Subst.: 2,081 mg Br.

Ber. Br 54,4 Gef. Br 54,5.

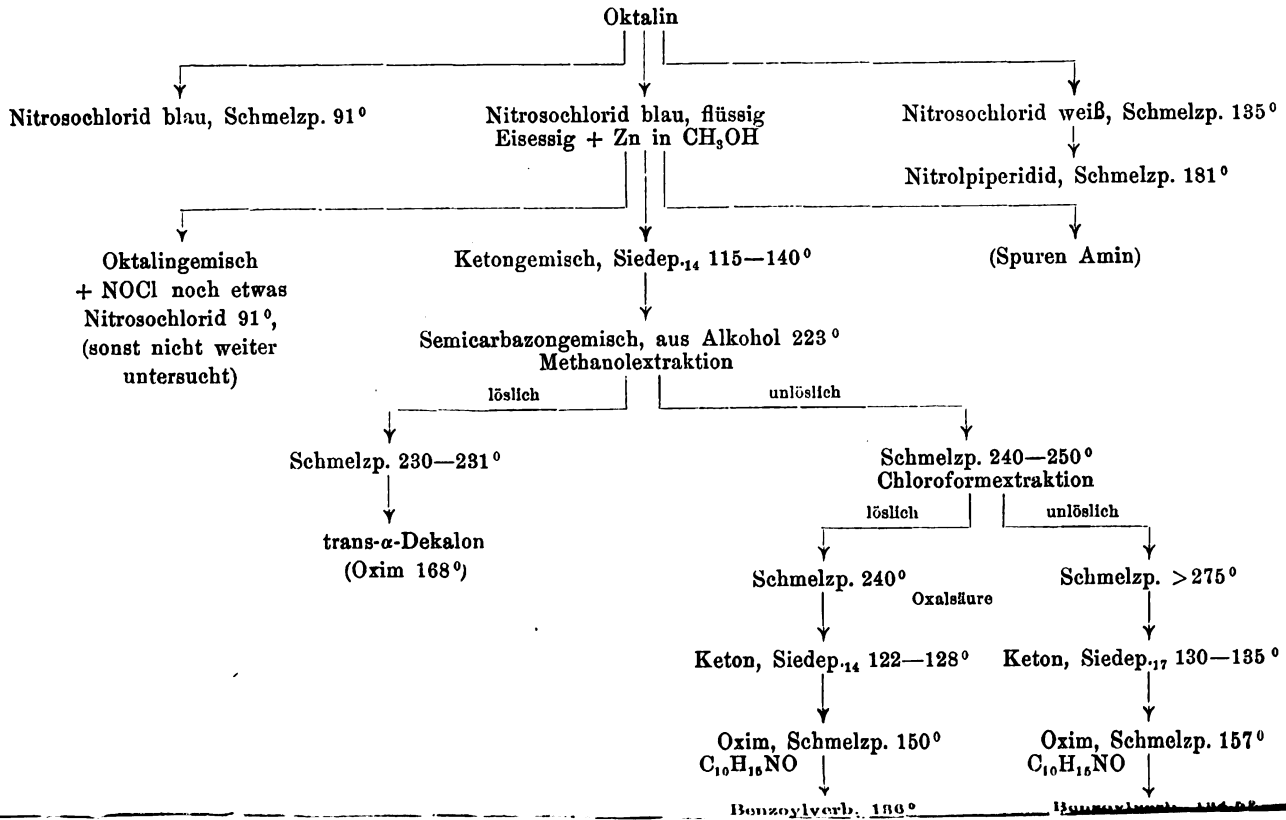
Die in der Dissertation Danneel beschriebene Darstellungsmethode von reinem $\Delta_{9,10}$-Oktalin und die Ozonisierung des Oktalins sind von Herrn Dr. Schwartz in oftmaliger Wiederholung zu erprobten Arbeitsvorschriften ausgestaltet worden.

Darstellung des 9-Nitroso-10-chlordekalins.

500 g β-Dekalol (Gemisch aller 4 Isomeren) werden mit 200 g frisch geschmolzenem Zinkchlorid im Ölbade 8 Stunden auf 180—195° erhitzt. Das mit Wasserdampf abgeblasene

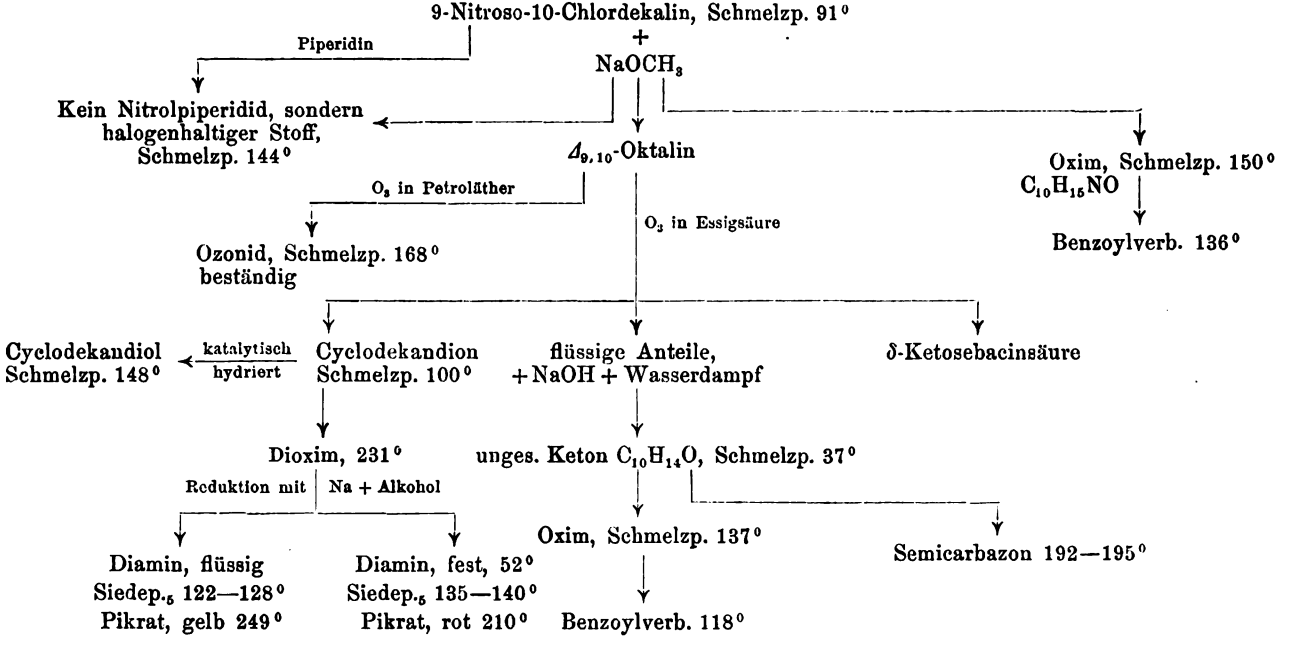
Digitized by Google

2. Umsetzung mit NOCl.



Digitized by Google

Übersicht über die Reaktionen, die von 9-Nitroso-10-Chlordekalin, Schmelzp. 91°, zum $\Delta_{9,10}$-Oktalin und weiter zum Cyclodekandion führen.



Digitized by Google

Oktalin siedet nach zweimaliger Destillation über Natrium bei 192—194° (749 mm).

Von den isomeren β-Dekalolen spaltet das *trans*-β-Dekalol 75° am schwersten Wasser ab; man findet es daher öfters in reinem Zustande in den Nachläufen der Wasserdampfdestillation.

100 g Oktalin werden in einem gut gekühlten Stutzen von etwa 2 Liter Inhalt bei — 10° mit 200 g frisch dargestelltem Äthylnitrit gemischt und tropfenweise unter dauerndem Rühren mit 150 ccm reiner konz. Salzsäure im Laufe von $1^1/_2$ Stunden versetzt. Nach beendeter Zugabe der Salzsäure wird noch 1 Stunde gerührt, während der sich das feste blaue Nitrosochlorid ausscheidet. Auf einer Glasfilternutsche wird es von den flüssig bleibenden Anteilen getrennt, aus denen bei längerem Stehen bei — 80° noch eine kleine Menge (etwa 3 Proc.) festes Nitrosochlorid ausfällt. Das feste blaue Nitrosochlorid, dem noch etwas weißes beigemengt ist, wird mit Alkohol von — 10° gewaschen und aus Aceton umkrystallisiert. Es bildet mehrere Zentimeter lange Krystalle von der Farbe des Kupfersulfats und anhaftendem, unangenehmen Geruch; Schmelzpunkt 91° u. Zers. Bei längerem Aufbewahren zersetzt sich das Nitrosochlorid, besonders im Sonnenlicht.

3,375 mg Subst.: 0,206 ccm N_2 (16,8°, 751 mm). — 4,542 mg Subst.: 3,244 mg AgCl.

$C_{10}H_{16}ONCl$	Ber.	N 6,96	Cl 17,58
	Gef.	„ 7,10	„ 17,68.

Regenerierung des $\Delta_{9,10}$-Oktalins aus 9-Nitroso-10-chlordekalin mit Natriummethylat.

50 g Nitrosochlorid werden in eine aus 20 g Natrium und 50 ccm absolutem Methylalkohol bereitete Natriummethylat-lösung eingetragen und 5 Stunden lang auf dem Wasserbade gekocht. Dann wird vom ausgeschiedenen Natriumchlorid und Natriumformiat abfiltriert und aus der Lösung der Methylalkohol mit Hilfe eines Birektifikators (das Oktalin ist mit Alkoholdämpfen sehr flüchtig!) möglichst vollständig abdestilliert. Das zurückbleibende Oktalin wird mit Wasserdampf übergetrieben, mit Chlorcalcium

Digitized by Google

getrocknet und destilliert. Siedep.$_{749}$ 194—196°. Die völlige Reinigung erfolgt durch zweimalige Destillation über Natrium.

Gegen Ende der Wasserdampfdestillation gehen krystallisierte, schwer flüchtige Produkte in geringer Menge über, ein halogenfreier Stoff vom Schmelzp. 150°, der sich als Oxim eines ungesättigten Ketons erweist, und ein halogenhaltiger vom Schmelzp. 144°, dessen Konstitution noch unbekannt ist. Letzterer entsteht auch glatt aus 9-Nitroso-10-chlordekalin unter der Einwirkung von Basen wie Piperidin oder Dekahydrochinolin in alkoholischer Lösung. Er hat einen charakteristischen, an Campher erinnernden Geruch; seine Analyse ist auf keine Formel zu bringen.

Das Oxim vom Schmelzp. 150° gibt beim Benzoylieren in Pyridin ein Benzoylderivat vom Schmelzp. 136°, aus dem es mit alkoholischer Natronlauge regeneriert wird. Man erhält es auch aus einem Keton, das bei der Aufarbeitung der flüssigen Nitrosochloride mit Zink und Eisessig entsteht (vgl. w. u.).

Oxim 150: 5,050 mg Subst.: 13,470 mg CO_2, 4,20 mg H_2O. — 2,981 mg Subst.: 0,233 ccm N_2 (22,5°, 733 mm).

$C_{10}H_{15}ON$	Ber.	C 72,68	H 9,15	N 8,48
	Gef.	„ 72,77	„ 9,31	„ 8,71.

Benzoylverb. 136°: 4,910 mg Subst.: 13,560 mg CO_2, 3,20 mg H_2O.

$C_{17}H_{19}O_2N$	Ber.	C 75,80	H 7,11
	Gef.	„ 75,32	„ 7,29.

Die Ausbeuten bei der Darstellung des reinen $\Delta_{9,10}$-Oktalin schwanken je nach der Zusammensetzung des β-Dekalolgemisches. Flüssiges, an *cis*-β-Dekalolen reicheres Gemisch gibt ein Oktalin, das mehr 9-Nitroso-10-chlordekalin liefert als ein überwiegend aus *trans*-β-Dekalol, Schmelzp. 75°, bestehendes. Ein solches, bei Zimmertemperatur fast vollständig krystallinisches Dekalolgemisch lieferte folgende Ausbeuten:

β-Dekalol 4790 g → Oktalingemisch 3600 g (= 85 Proc. d. Th. nach dreimaliger Destillation). Davon wurden 2865 g mit 4870 g Äthylnitrit umgesetzt; Ausbeute an reinem, umkrystallisiertem 9-Nitroso-10-chlordekalin 1000 g (= 25 Proc. d. Th.), an flüssigem Nitrosochlorid 2120 g (54 Proc. d. Th.). Aus 1000 g blauem, festem Nitrosochlorid wurden 520 g reines $\Delta_{9,10}$-Oktalin erhalten (= 70 Proc. d. Th.), aus 2120 g flüssigem dagegen mit Zink–Eisessig nur 790 g Oktalingemisch regeneriert, während etwa 150 g Keton entstanden (vgl. w. u.).

Digitized by Google

$\Delta_{9,10}$-Oktalin.

5,131 mg Subst.: 16,565 mg CO_2, 5,46 mg H_2O.

$C_{10}H_{16}$	Ber.	C 88,15	H 11,85
	Gef.	„ 88,05	„ 11,89.

Physikalische Konstanten: Siedep.$_{750}$ 194°, Siedep.$_{14}$ 79°, Schmelzpunkt — 34°. (Der Schmelzpunkt wurde mit einem Eisen-Konstantanelement bestimmt; die Aufnahme der Erstarrungs- und Schmelzkurve ergab völlige Einheitlichkeit. Mit eingetauchtem Pentanthermometer wurden — 36,5 bis — 35,5° gefunden.)

$d_4^{20,0} = 0{,}9170$, $n_{He}^{19,6} = 1{,}49963$, M_{He} 43,64, ber. 43,51.

$EM_D = + 0{,}13$.

Verbr. W.[1]) 10652 ± 2 cal pro g, 1450 Cal pro Mol.

Dibromid, Schmelzp. 163—164°.

3,712 mg Subst.: 2,012 mg Br.

$C_{10}H_{16}Br_2$	Ber.	Br 54,4	Gef. Br 54,3.

Mit Chlor entsteht in Chloroformlösung bei — 20° ein flüssiges Dichlorid und daneben ein festes Tetrachlorid vom Schmelzp. 167°.

4,970 mg Subst.: 7,970 mg CO_2, 2,39 mg H_2O. — 3,286 mg Subst.: 1,652 mg Cl (Rest, 0,009 mg).

$C_{10}H_{14}Cl_4$	Ber.	C 43,49	H 5,11	Cl 51,40
	Gef.	„ 43,74	„ 5,38	„ 50,50.

Ozonisierung des $\Delta_{9,10}$-Oktalins.

1. *In Petroläther*: Oktalinozonid.

5 g Oktalin wurden in 25 ccm reinem Petroläther (Siedep. 40°) gelöst und bei 0° 2 Tage lang ozonisiert. Die ausgeschiedenen Krystalle schmolzen, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 168°, verpufften auf dem Spatel, ließen sich aber im Vakuum unzersetzt destillieren. Nach der Analyse liegt das Ozonid vor.

2,818 mg Subst.: 6,760 mg CO_2, 2,252 mg H_2O.

$C_{10}H_{16}O_3$	Ber.	C 65,42	H 8,94
	Gef.	„ 65,17	„ 8,76.

Das Ozonid ist außerordentlich stabil; Kochen mit Wasser, mit Zink in ätherischer Lösung[2]), mit Aluminium-

[1]) Von Herrn Dr. F. Müller bei Prof. Roth in Braunschweig bestimmt.

[2]) v. Braun, B. 56, 2140 (1923).

Digitized by Google

amalgam[1]) verändert es nicht. Mit Zink und Alkali entstehen keine wohldefinierten Produkte.

Der nach dem Verdampfen der petrolätherischen Mutterlaugen des Ozonids hinterbleibende Rückstand gibt beim Erwärmen mit Natronlauge ein wenig ungesättigtes Keton, dessen Oxim bei 137° schmilzt und identisch mit dem bei der Ozonisierung in Eisessig entstehenden Keton ist.

2. *In Essigsäure*: Cyclodekandion.

15 g Oktalin werden in einer Mischung von 20 ccm Eisessig (Merck) und 20 ccm Wasser bei 0° bis zum Verschwinden der Ölschicht ozonisiert, Dauer 18—24 Stunden. (Das verwendete Ozon war mit 5-proc. Natronlauge und konz. Schwefelsäure gewaschen und war etwa 10-proc.) Es scheiden sich Krystalle aus, deren Menge roh 8—12 g beträgt; die Ausbeute wechselt. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther liegt der Schmelzpunkt des Cyclodekandions bei 100°.

5,000 mg Subst.: 13,055 mg CO_2, 4,35 mg H_2O.

$C_{10}H_{16}O_2$	Ber.	C 71,37	H 9,56
	Gef.	„ 71,21	„ 9,73.

Molekulargewichtsbestimmung. 1. Nach Rast: 0,0492 g Subst. in 1,0198 g Campher. $\Delta = 13{,}0°$.

Mol.-Gew. Ber. 168,2 Gef. 184,8.

2. Durch Gefrierpunktserniedrigung von Cyclohexan: 0,0255 g Subst. in 15,6700 g C_6H_{12}. $\Delta = 0{,}210°$.

Mol.-Gew. Ber. 168,2 Gef. 156,5.

Die flüssig bleibenden Anteile der Ozonisierung werden mit Krystallsoda versetzt bis zur alkalischen Reaktion der wäßrigen Lösung und extrahiert. Aus der *wäßrigen* Lösung erhält man nach dem Ansäuern durch Extraktion nur δ-Ketosebacinsäure vom Schmelzp. 116°, charakterisiert durch ihr Semicarbazon, Schmelzp. 180°, identifiziert durch Mischschmelzpunkt beider Stoffe mit den aus α-Dekalon erhaltenen Verbindungen. Aus der *ätherischen* Lösung

[1]) Harries, B. **38**, 1195 (1905); A. **343**, 324 (1905); B. **41**, 378, 1024, 2597 (1908).

Digitized by Google

krystallisiert beim Abdunsten des Äthers noch etwas Diketon aus. Der flüssig bleibende Anteil reduziert Fehlingsche Lösung sowie ammoniakalische Silbernitratlösung *nicht*, gibt mit fuchsinschwefliger Säure nur ganz schwache Rotfärbung, enthält also keinen Aldehyd. Da die Vakuumdestillation neben wenig ungesättigtem Keton hauptsächlich Zersetzungsprodukte lieferte, wurden die flüssig bleibenden Anteile der Ozonisierung mit etwa 20-proc. Natronlauge $^1/_2$—1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt (Braunfärbung) und mit Wasserdampf destilliert. Das übergehende Öl siedet unter 15 mm bei 125—128° und erstarrt zum großen Teil. Schmelzpunkt der Krystalle nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther (Siedep. 30°) 37°. Bei längerem Aufbewahren verändert sich das Keton und schmilzt dann nach dem Umkrystallisieren bei 52°; aber auch diese Form ist nicht beständig. Eine nach längerem Aufbewahren ausgeführte Analyse gab keine brauchbaren Zahlen; dagegen spricht die Zusammensetzung des aus dem Keton vom Schmelzp. 37° dargestellten Oxims dafür, daß ein ungesättigtes Keton $C_{10}H_{14}O$ vorliegt.

Oxim, Schmelzp. 137° (aus verdünntem Alkohol).

3,844 mg Subst.: 10,270 mg CO_2, 3,17 mg H_2O. — 4,104 mg Subst.: 0,299 ccm N_2 (19°, 743 mm).

$C_{10}H_{15}ON$	Ber.	C 72,68	H 9,15	N 8,48
	Gef.	„ 72,86	„ 9,15	„ 8,33.

Benzoylverbindung, Schmelzp. 118°.

Semicarbazon, Schmelzp. 192—195° (aus Alkohol).

2,658 mg Subst.: 0,457 ccm N_2 (16°, 750,5 mm).

$C_{11}H_{17}ON_3$ Ber. N 20,32 Gef. N 20,05.

Dasselbe Keton entsteht aus Cyclodekandion beim Kochen mit Wasser, mit Säuren und mit Alkalien.

Cyclodekandion-dioxim und Cyclodekan-diamine (Schwartz).

Wegen der Empfindlichkeit des Diketons gegen Säuren und Alkalien muß die Oximierung unter besonders milden Bedingungen vorgenommen werden. Aber auch dann schwanken die Ausbeuten an Dioxim sehr, und leider hat

Digitized by Google

sich die gleichzeitige Bildung des dem ungesättigten Keton zugehörigen Oxims vom Schmelzp. 137° nicht vollkommen vermeiden lassen. Wichtig ist ferner die Reinheit des angewendeten Dions.

7 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 200 ccm Alkohol werden mit einer Lösung von 4,8 g Kaliumhydroxyd in 60 ccm Alkohol zusammengegeben; die vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid abfiltrierte Lösung wird unter Eiskühlung mit einer Auflösung von 10 g Cyclodekandion in 50 ccm Alkohol versetzt. Nach zweitägigem Stehen im Eisschrank hat sich die größte Menge des entstandenen Dioxims (im besten Falle etwa 9 g) abgeschieden, das in Alkohol sehr schwer löslich ist (bei Zimmertemperatur lösen 150 Teile Alkohol 1 Teil Dioxim). Einengen der Mutterlaugen liefert daher nur noch wenig Dioxim, aber stets etwas Oxim vom Schmelzp. 137°. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt das *Cyclodekandion-dioxim* bei 231°.

3,846, 3,841 mg Subst.: 8,540, 8,560 mg CO_2, 3,300, 3,160 mg H_2O. — 3,763, 4,056 mg Subst.: 0,470 (21°, 750 mm), 0,495 (15,5°, 738 mm) ccm N_2.

$C_{10}H_{18}N_2O_2$ ·	Ber.	C 60,56	H 9,15	N 14,17
	Gef.	„ 60,57, 60,78	„ 9,6, 9,21	„ 14,31, 14,05.

Cyclodekan-diamine aus Cyclodekandion-dioxim.

Die katalytische Hydrierung des Dioxims nach Willstätter in Eisessiglösung verläuft unübersichtlich. Dagegen führt die alkalische Reduktion zum Ziel.

6 g Dioxim werden in 170 ccm absolutem Alkohol suspendiert; dann werden in rascher Folge 16,5 g Natrium in kleinen Stücken eingetragen. Wenn alles Natrium gelöst ist, wird die Lösung unter guter Kühlung mit konz. Salzsäure angesäuert, der Alkohol möglichst vollständig abdestilliert, der Rückstand alkalisch gemacht und das Diamin unter Schutz gegen Kohlendioxyd mit Wasserdampf abgeblasen. Nach dem Ausäthern und Trocknen über Natriumsulfat wird es im Vakuum der Ölpumpe destilliert und gibt dabei zwei Fraktionen: $Siedep._5$ 122—128° und 135—140°. Die höher siedende entsteht in größerer Menge

Digitized by Google

und krystallisiert. Das Diamin läßt sich nur sehr schwierig aus Äther oder niedrig siedendem Petroläther umkrystallisieren und schmilzt dann bei etwa 50°. Wegen der sehr leicht erfolgenden Carbaminatbildung kam es nicht als solches zur Analyse, sondern als *Monopikrat* vom Schmelzpunkt 210° (u. Zers.), das rot gefärbt ist.

4,849 mg Subst.: 8,570 mg CO_2, 2,84 mg H_2O. — 3,500 mg Subst.: 0,573 mg N_2 (21°, 763 mm).

$C_{16}H_{25}O_7N_5$	Ber.	C 48,10	H 6,31	N 17,54
	Gef.	„ 48,20	„ 6,55	„ 17,88.

Das niedriger siedende flüssige Amin gibt ein *gelbes Pikrat* vom Schmelzp. 249° (u. Zers.).

Cyclodekan-1,6-diol. (Schwartz).

1,03 g Cyclodekandion wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und mit 1,1 g Platinmohr nach Willstätter als Katalysator hydriert. Wasserstoffaufnahme 290 ccm, ber. 275 ccm. Der Eisessig wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand durch 10tägiges Aufbewahren im Vakuumexsiccator über KOH völlig von Essigsäure befreit. Die hinterbleibenden Krystalle schmolzen, aus Essigester oder Chloroform umkrystallisiert, bei 148°.

3,893, 3,980 mg Subst.: 9,880, 10,240 mg CO_2, 4,02, 4,11 mg H_2O.

$C_{10}H_{20}O_2$	Ber.	C 69,71	H 11,71
	Gef.	„ 70,19, 70,17	„ 11,71, 11,56.

Verbindungen, die bei der Reindarstellung des $\Delta_{9,10}$-Oktalins als Nebenprodukte entstehen (Schwartz).

Ozonisierung des Oktalingemisches aus β-Dekalol mit Zinkchlorid.

Um die umständliche Reindarstellung des $\Delta_{9,10}$-Oktalins bei der Gewinnung des Cyclodekandions zu umgehen, wurde versucht, das Gemisch der Isomeren direkt zu ozonisieren. Die Ausbeuten an Diketon waren aber sehr wechselnd, meist unter 5 g aus 15 g Oktalin; länger aufbewahrtes Oktalingemisch gab fast gar kein Dion mehr. Anscheinend hindern Autoxydationsprodukte die krystallinische Ausscheidung des Dions, das dann in den öligen Ozonisierungsprodukten (die hier stark aldehydhaltig sind), gelöst bleibt; eine nachträgliche Umlagerung des $\Delta_{9,10}$-Oktalins kann nicht die Ursache sein, weil auch lange aufbewahrtes reines $\Delta_{9,10}$-Oktalin gute Ausbeuten an Dion gibt.

Digitized by Google

Im übrigen gibt das Oktalingemisch außer den Ozonisierungsprodukten des reinen $\Delta_{9,10}$-Oktalins neben öligen Säuren noch *trans*-Cyclohexan-1,2-diessigsäure, enthält also erhebliche Mengen *trans*-Δ_2-Oktalin. Versuche, dieses mit Permanganat großenteils fortzuoxydieren, von dem es rascher angegriffen wird als das $\Delta_{9,10}$-Oktalin und den Rest zu ozonisieren, gaben zwar etwas bessere Ausbeuten an Dion, aber es ist auf jeden Fall vorteilhafter, das Dion aus reinem $\Delta_{9,10}$-Oktalin darzustellen.

Aufarbeitung der abfallenden Nitrosochloride.

1. *Weißes Nitrosochlorid*, Schmelzp. 135°. Aus dem Alkohol, der zum Waschen des festen blauen Nitrosochlorids gedient hat, scheidet sich nach längerem Stehen im Eisschrank ein weißes Nitrosochlorid in wechselnder Menge (bei den früher angegebenen Versuchsreihen 25 g roh) aus, das zunächst den Schmelzp. 127° zeigt, der durch öfteres Umkrystallisieren des Nitrosochlorids aus Aceton auf 135° gebracht werden kann. Es ist wahrscheinlich identisch mit Nitrosochloriden, die aus auf ganz andere Weise gewonnenen Oktalinen (aus Aminen mit salpetriger Säure) erhalten worden sind.

3,055 mg Subst.: 0,494 mg Cl.

Ber. Cl 17,58 Gef. Cl 16,17.

Es wurde durch sein *Nitrolpiperidid*[1]) charakterisiert, das aus der acetonischen Suspension mit der doppelten Menge Piperidin glatt entsteht. Schmelzp. 181°.

4,888 mg Subst.: 12,980 mg CO_2, 4,53 mg H_2O. — 2,987 mg Subst.: 0,292 ccm N_2 (22,5°, 758 mm).

Ber. C 71,94 H 10,47 N 11,20
Gef. „ 72,42 „ 10,37 „ 11,26.

2. *Flüssige Nitrosochloride, Regenerierung des Oktalins mit Zink–Eisessig.* 40 g flüssiges Nitrosochlorid (durch Absaugen vom krystallisierten erhalten) werden mit 25 ccm Methanol und 10 g Zinkspänen versetzt. Dazu werden allmählich 40 ccm Eisessig gegeben; das Ganze wird nach dem Aufhören der stürmischen Wasserstoffentwicklung 5 Stunden lang gekocht. Aus der alkalisch gemachten Lösung werden die Reaktionsprodukte mit Wasserdampf

[1]) Vgl. Wallach, Terpene u. Campher, 2. Aufl., S. 84 (1914).

Digitized by Google

abgetrieben und mit Äther aufgenommen; ihre ätherische Lösung wird mit verdünnter Salzsäure von geringen Mengen Amin befreit und destilliert.

Aus 2120 g Nitrosochlorid wurden erhalten: 790 g Oktalin (Gemisch der Isomeren) vom Siedep.$_{16}$ 74—77°; Ketongemische 70 g vom Siedep.$_{15}$ 90—110°, 70 g vom Siedep.$_{15}$ 110—140°, 10 g bei 200° siedende Ketone; etwa 20 g Amin.

Die Ketongemische wurden nochmals fraktioniert und, da die verschiedenen Fraktionen sehr ähnliche Semicarbazongemische lieferten, in die Semicarbazone übergeführt. Die Trennung ergab im wesentlichen drei Bestandteile: durch Extraktion mit Methanol geht ein Semicarbazon in Lösung, das auf den Schmelzp. 230° gebracht werden kann und dem *trans-α*-Dekalon (Identifizierung durch das Oxim) zugehört. Die in Methanol schwer löslichen Semicarbazone lassen sich durch erschöpfende Extraktion mit Chloroform (auch Essigester hat sich bewährt) trennen. In Lösung geht ein Semicarbazon, das nach oftmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzp. 240° zeigt, zurück bleibt eines vom Schmelzpunkt oberhalb 275°. Aus beiden lassen sich durch Erwärmen mit Oxalsäure und Wasserdampfdestillation ungesättigte Ketone (Baeyersche Probe!) von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O$ isolieren, wie sich aus der Analyse der Oxime ergibt.

Das Keton aus dem Semicarbazon, Schmelzp. 240° (Siedep.$_{16}$ 122—128°) gibt ein *Oxim* vom Schmelzp. 150° (Benzoylverbindung 136°). Das Oxim ist identisch mit dem bei der Behandlung des 9-Nitroso-10-chlordekalins mit Natriummethylat gewonnenen Stoff, der das gleiche Benzoylderivat gibt, Analysen vgl. dort (S. 133).

Analyse des Semicarbazons Schmelzp. 240°:

3,608, 3,786 mg Subst.: 8,460, 8,890 mg CO_2, 2,69, 2,75 mg H_2O. — 2,960, 3,440 mg Subst: 0,531, (18°, 737 mm), 0,624 (21°, 737 mm) ccm N_2.

$C_{11}H_{17}O_3N$	Ber.	C 63,73	H 8,27	N 20,28
	Gef.	„ 63,95, 64,04	„ 8,34, 8,27	„ 20,02, 20,03.

Das Keton aus dem Semicarbazon, Schmelzp. 275° (Siedep.$_{17}$ 90—110°) gibt ein Oxim vom Schmelzp. 157°

Digitized by Google

(Benzoylverbindung 134,5°). Analyse des aus verdünntem Alkohol umkrystallisierten Oxims 157°.

3,669 mg Subst.: 9,720 mg CO_2, 3,20 mg H_2O. — 3,544 mg Subst.: 0,270 ccm N_2 (22°, 743 mm).

$C_{10}H_{15}ON$	Ber.	C 72,68	H 9,15	N 8,48
	Gef.	„ 72,25	„ 9,76	„ 8,62.

Das aus der Benzoylverbindung mit alkoholischer Natronlauge und darauffolgendes Einleiten von CO_2 regenerierte Oxim hat den unveränderten Schmelzp. 157°. Mit dem Oxim 150° gibt es eine nur ganz unbedeutende Depression auf 149°; ebenso sagt der Mischschmelzpunkt der Benzoylverbindungen (132—133°) wenig aus. Die Krystallform der freien Oxime unterscheidet sich aber charakteristisch: Oxim Schmelzp. 157° bildet feine Nadeln, Oxim Schmelzp. 150° breite Spieße.

Vergleich des $\Delta_{9,10}$-Oktalins mit dem *trans*-Δ_2-Oktalin (Gercke).

Katalytische Hydrierung.

Ansatz: 2,0 g frisch über Natrium destilliertes Oktalin, 40 ccm Lösungsmittel (Eisessig bzw. reiner Äther), 0,5 g Platinmohr nach

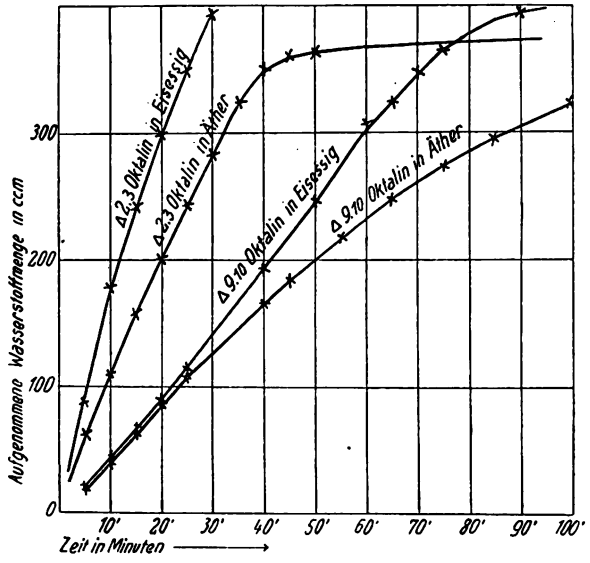


Fig. 1.

Digitized by Google

Willstätter. Temperatur bei den Versuchen mit Eisessig 15°, bei den Versuchen mit Äther 16°. Über den Verlauf der Hydrierung gibt das Kurvenbild (Fig. 1) Aufschluß.

Untersuchung der Hydrierungsprodukte.

Dekalin aus *trans*-Δ_2-Oktalin in Eisessig $n_{He}^{15,2} = 1{,}47232$,
daraus $n_{He}^{20} = 1{,}47015$.

Dekalin aus *trans*-Δ_2-Oktalin in Äther $n_{He}^{14,7} = 1{,}47232$,
daraus $n_{He}^{20} = 1{,}4699$.

(Reines *trans*-Dekalin aus *trans*-Δ_2-Oktalin, bei früheren Versuchen in größerer Menge dargestellt, hat $n_D^{20} = 1{,}4695$.)

Das Dekalin wird in Kohlensäureschnee sofort fest; Probe mit Tetranitromethan negativ.

Dekalin aus $\Delta_{9,10}$-Oktalin in Eisessig $n_{He}^{15,4} = 1{,}47879$,
daraus $n_{He}^{20} = 1{,}4767$.

Dekalin aus $\Delta_{9,10}$-Oktalin in Äther $n_{He}^{15,1} = 1{,}47722$,
daraus $n_{He}^{20} = 1{,}4750$.

Die Dekaline erstarren nicht in Kohlensäureschnee; Probe mit Tetranitromethan negativ.

In Eisessig entstehen also 65 Proc. *cis* + 35 Proc. *trans*-Dekalin, in Äther 50 Proc. *cis* + 50 Proc. *trans*.

Oxydation mit Benzopersäure.

Der Verlauf der Oxydation wurde titrimetrisch nach dem von Meerwein angegebenen Verfahren verfolgt. Es ergaben sich folgende

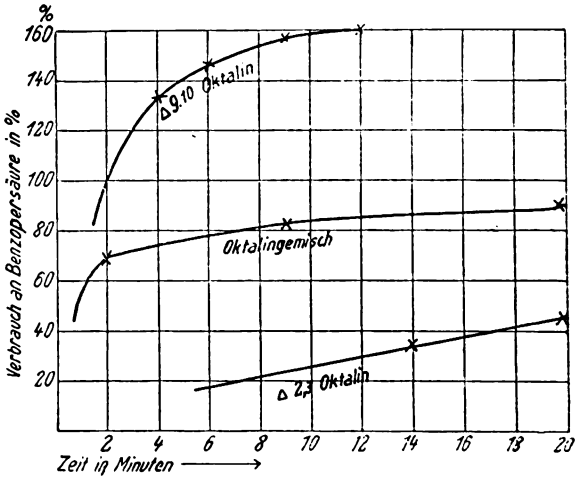


Fig. 2.

Digitized by Google

Kurvenbilder (Fig. 2) (Benzopersäure wurde in einem Überschuß von 40 bis 60 Proc. zugefügt).

Das durch Wasserabspaltung mittels Zinkchlorid aus β-Dekalolgemisch gewonnene Oktalin erweist sich auch durch die Titration mit Benzopersäure als ein Gemisch von $\Delta_{9,10}$ und *trans*-Δ_2-Oktalin.

Der Vergleich der Geschwindigkeit der Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde nur qualitativ angestellt. Die Baeyersche Probe fällt beim *trans*-Δ_2-Oktalin positiv, beim $\Delta_{9,10}$-Oktalin negativ aus (mit Tetranitromethan geben beide Kohlenwasserstoffe Gelbfärbung).

9,10-Oktalinoxyd (*cis*-Oxido-9,10-Dekalin).

Ausbeute aus 54,5 g Oktalin 49 g einmal destilliertes Oxyd (= 82,5 Proc. d. Th.). Da es mit Tetranitromethan noch Gelbfärbung zeigte, wurde es nochmals mit Benzopersäure behandelt und noch zweimal sorgfältig fraktioniert.

Siedep.$_{12}$ 82—83°, Ausbeute 32 g; keine Reaktion mit Tetranitromethan.

2,989 mg Subst.: 8,61 mg CO_2, 2,69 mg H_2O.

$C_{10}H_{16}O$	Ber.	C 78,88	H 10,60
	Gef.	„ 78,56	„ 10,07.

$d_4^{20,1} = 0{,}9970$; $n_{He}^{20,1} = 1{,}48338$; $M_D = 43{,}61$ (ber. 43,42).

Dekalin-9,10-diol (Danneel und Gercke).

Die Hydratation des Oxyds geht am glattesten in schwach überchlorsaurer Lösung vor sich.[1]) 5 g Oxyd sind durch 0,67 g $HClO_4$ in 333 ccm H_2O (0,02 n-Lösung) nach 10 Minuten langem Schütteln vollständig hydratisiert. Das Glykol fällt krystallinisch aus und läßt sich am besten aus Petroläther umkrystallisieren. Der Schmelzpunkt ist unscharf, die höchstschmelzenden Fraktionen zeigen den Schmelzp. 84,5—92°, die niedrigst schmelzenden 79—89° (also wesentlich höher, als Nametkin und Glagoleff angeben). Bei längerem Aufbewahren trüben sich die anfangs glasklaren Krystalle des Glykols, auch im Exsiccator;

[1]) Brönsted u. Kilpatrik, Am. Soc. 51, 428 (1929).

Digitized by Google

es könnte möglicherweise Polymorphie vorliegen oder auch ein verschiedener Gehalt an Krystallwasser.

Denn eine stimmende Analyse ist bis jetzt nicht geglückt, die Werte liegen zwischen der Formel des Glykols und der von Glykol + $1 H_2O$, z. B.:

4,946 mg Subst.: 12,610 mg CO_2, 4,73 mg H_2O. — 5,070 mg Subst.: 12,270 mg CO_2, 4,89 mg H_2O.

$C_{10}H_{18}O_2$	Ber.	C 70,53	H 10,66
$(C_{10}H_{18}O_2.H_2O$	„	„ 63,78	„ 10,71).
	Gef.	„ 69,54, 66,0	„ 10,69, 10,79.

Dagegen stimmt gut die Analyse des *Diacetates*, das, aus dem Diol durch Erwärmen mit Acetylchlorid in petrolätherischer Lösung bereitet, bei 169° schmilzt.

4,860 mg Subst.: 11,830 mg CO_2, 3,91 mg H_2O.

$C_{14}H_{22}O_4$	Ber.	C 66,11	H 8,72
	Gef.	„ 66,38	„ 9,00.

Pinakolinumlagerung des 9,10-Dioxy-dekalins (Danneel).

0,9 g Diol wurden in 10 g konz. Schwefelsäure von — 10° eingetragen. Nach dreistündigem Stehen bei Zimmertemperatur war das Glykol unter Rotfärbung in Lösung gegangen. Das mit Wasserdampf übergetriebene Pinakolin riecht intensiv nach Pfefferminz. Sein *Oxim* krystallisiert sehr langsam, Schmelzp. 64°. (Meiser[1]) gibt 55—60° an.) Das *Semicarbazon* kommt aus Alkohol in schönen Nadelbüscheln heraus, Schmelzp. 192°.

4,428 mg Subst.: 10,260 mg CO_2, 3,53 mg H_2O. — 3,760 mg 0,644 ccm N_2 (17,3°, 752,5 mm).

$C_{11}H_{19}ON_3$	Ber.	C 63,11	H 9,15	N 20,09
	Gef.	„ 63,19	„ 8,92	„ 19,88.

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

Über hochpolymere Verbindungen.

18. Mitteilung.[1])

Über die Konstitution der Polyoxymethylene;

von *H. Staudinger*, *R. Signer*, *H. Johner*, *M. Lüthy*, *W. Kern*, *D. Russidis* und *O. Schweitzer*.

Mit 2 Figuren im Text.

[Aus den chemischen Laboratorien der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich und der Universität Freiburg i. B.]

(Eingelaufen am 1. Juli 1929.)

Einleitung.

Eine der wichtigsten Fragen der organischen Chemie ist die nach dem Bau der hochmolekularen Naturstoffe. Die Konstitutionsaufklärung dieser meist kompliziert gebauten Verbindungen stößt auf Schwierigkeiten. Daher habe ich seit Jahren versucht, das Problem derart aufzuklären, daß die Konstitution einfach gebauter synthetisch zugänglicher hochpolymerer Produkte untersucht und hier festgestellt wurde, wie eine organische Substanz gebaut sein muß, damit sie den Charakter eines hochmolekularen Produktes besitzt. So wurde vor ungefähr 8 Jahren gemeinsam mit M. Lüthy[2]) die Untersuchung der Polyoxymethylene in Angriff genommen, eines unlöslichen hochpolymeren Stoffes, der ein Modell für die Cellulose abgibt. In der Tat glückte es auch, den Bau dieser Verbindungen aufzuklären und Rückschlüsse auf die Konstitution der Cellulose zu ziehen.[3])

Die Untersuchungen wurden von H. Johner[4]) und R. Signer[5]) im Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich weitergeführt. Im Freiburger Universitätslaboratorium haben sich dann D. Russidis, O. Schweitzer und W. Kern mit diesen Untersuchungen

---

[1]) 17. Mitteilung, Z. Kr. 70, 193 (1929).

[2]) Vgl. Dissertation M. Lüthy, Zürich 1923.

[3]) Vgl. Dissertation K. Frey, Zürich 1926 u. Dissertation R. Signer, Zürich 1927.

[4]) Vgl. Dissertation H. Johner, Zürich 1927.

[5]) Vgl. Dissertation R. Signer, Zürich 1927.

Digitized by Google

beschäftigt. Während der letzten Jahre hat sich vor allem R. Signer an der theoretischen und experimentellen Bearbeitung dieses Gebietes weitgehend beteiligt. Weiter hat H. W. Kohlschütter die topochemischen Untersuchungen der Polyoxymethylene in Angriff genommen. Über die Ergebnisse ist in den Dissertationen der betreffenden Mitarbeiter und in einigen kurzen Mitteilungen[1]) berichtet und weiter in einer größeren Reihe von Vorträgen[2]) referiert worden. Die nachstehende Arbeit enthält die Ergebnisse der weiteren Untersuchungen.

Inhaltsübersicht.

I. Über den Bau von hochmolekularen Verbindungen 146
II. Über die Konstitution der Polyoxymethylene . . 155
III. Über die löslichen Polyoxymethylen-diacetate . 172
IV. Über die unlöslichen Polyoxymethylen-diacetate 198
V. Über die löslichen Polyoxymethylen-dimethyläther. 205
VI. Über die unlöslichen Polyoxymethylen-dimethyläther (γ-Polyoxymethylen) 216
VII. Über das δ-Polyoxymethylen 232
VIII. Über die Polyoxymethylen-dihydrate 238
IX. Über die Konstitution der Cellulose 259
X. Über die Konstitution der Kieselsäure 271

I. Über den Bau von hochmolekularen Verbindungen.

Von H. Staudinger.

1. Koordinationsformeln oder normale Valenzformeln für hochmolekulare Verbindungen.

Die Anschauungen über den Bau der hochmolekularen Naturprodukte sind in den letzten Jahrzehnten im Wandel

[1]) Vgl. Hochpolymere Verbindungen 3. 4. und 5. Mitteilung von H. Staudinger u. M. Lüthy, Helv. chim. acta VIII, S. 41, 65 und 67 1925. Der polymere Formaldehyd, ein Modell der Cellulose von H. Staudinger, H. Johner, R. Signer, G. Mie u. J. Hengstenberg, Z. phys. Ch. 126, 425 (1927).

[2]) Naturforscherversammlung in Innsbruck 1924, vgl. Z. Ang. 1924, S. 892; Naturforscherversammlung in Düsseldorf 1926, vgl. B. 59, 3019 (1926); ferner Vortrag bei der Versammlung südwestdeutscher Chemiedozenten in München April 1927 u. a.

Digitized by Google

begriffen. Früher sah man diese Stoffe wie z. B. die Polysaccharide, die Proteine und den Kautschuk für hochmolekular an, ohne irgendwelche Vorstellungen über die Molekülgröße damit verbinden zu können, da ja die normalen Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichtes hier versagen, denn es handelt sich um unlösliche oder kolloidlösliche Substanzen.

Im letzten Jahrzehnt kamen vor allem unter dem Einfluß der Wernerschen Anschauungen und weiter beeinflußt durch die Röntgenuntersuchungen an Krystallen ganz neue Auffassungen über den Bau dieser hochmolekularen Stoffe auf. Zum ersten Male wurden sie von P. Karrer scharf formuliert[1]), der annahm, daß Cellulose und Stärke Bioseanhydride seien, Moleküle, die besondere zwischenmolekulare Kräfte besäßen und sich zu Micellen zusammenlagerten, die bei den kolloidlöslichen Produkten die gelösten Teilchen bilden.

Er sagt[2]): „Natürlich ist die Eigenschaft vieler Stoffe, in den Molekülaggregaten ihre höchste Dispersion erreicht zu haben, eine ausgesprochen konstitutive. Das additive Moment, die Größe der Molekel bzw. der Elementarteilchen, spricht wohl gelegentlich mit, kann aber, wie ein Blick auf die meisten anorganischen Kolloide (Quarz, Metalle usw.) zeigt, nicht von ausschlaggebender Bedeutung sein. Dies zu betonen, ist nicht unwichtig, da die organische Chemie auch heute noch von dem Vorurteil beherrscht wird, daß Unlöslichkeit und Micellbildung der Stoffe eine riesenhafte Ausbildung ihrer Molekel oder Elementarteilchen zur Voraussetzung hätten."

Durch röntgenometrische Beobachtungen Scherrers, Herzogs, Janckes[3]) und anderer Forscher[4]), die ergeben hatten, daß die Elementarzelle der Cellulose klein ist, wurde diese Ansicht gestützt und sie schien eine treffliche Bestätigung dafür zu sein, daß die scheinbar hochmolekularen Körper tatsächlich aus kleinen Einheiten aufgebaut sind.

---

[1]) P. Karrer, Einführung in die Chemie der polymeren Kohlehydrate, Leipzig 1925.

[2]) a. a. O., S 10.

[3]) Über die Geschichte der röntgenometrischen Untersuchungen an der Cellulose, vgl. R. O. Herzog u. W. Jancke, Z. phys. Ch. 139, 235 (1928).

[4]) Vgl. H. Mark, B. 59, 2982 (1926).

Digitized by Google

Diese Vorstellungen wurden dann vor allem von M. Bergmann entwickelt, der z. B. auf seinem Vortrag auf der Naturforscherversammlung in Düsseldorf[1]) die Ansicht vertrat, die klassische, also die Kekulésche Strukturlehre sei bei diesen unlöslichen oder kolloidlöslichen Naturstoffen nicht anwendbar, sondern nur bei solchen Stoffen, bei denen man im gelösten wie im Gaszustand Moleküle nachweisen könne. Zum Verständnis des Aufbaus hochmolekularer organischer Verbindungen könne die von A. Werner geschaffene Lehre von Verbindungen höherer Ordnung beitragen, denn diese Lehre sei im Anschluß an die besonderen Eigenschaften des festen Aggregatzustandes entwickelt worden. Bei anorganischen Komplexverbindungen wurden so die alten normalen Valenzformeln, die Kettenformeln von Cleve und Jörgensen z. B. für die Kobalt-Ammoniakverbindungen durch Koordinationsformeln ersetzt, also in diesen Verbindungen sind Ammoniakmoleküle nicht kettenförmig durch Hauptvalenzen gebunden, sondern koordinativ um ein Zentralatom gelagert. Diese Auffassungen schienen auch in der organischen Chemie fruchtbar zu sein und wurden in der Folgezeit von vielen Forschern zur Diskussion gestellt.

Trotz dieser Argumente hielt ich an der alten Auffassung über den Bau der hochmolekularen Verbindungen fest und zwar wesentlich auf Grund von Versuchen an synthetischen Produkten, bei denen sich der hochmolekulare Bau einwandfrei beweisen lassen konnte. Also sind bei diesen Stoffen die besonderen Eigenschaften, ihre Unlöslichkeit und Nichtflüchtigkeit, durch den Aufbau aus großen Molekülen bedingt. Diese großen Moleküle, die *nur im festen Zustand existieren* oder, wenn sie in Lösung gehen, Kolloidteilchen darstellen, bei denen *das Primärteilchen mit dem Molekül identisch ist*[2]), wurden *Makromoleküle* genannt. Diese Stoffe sollen drum in Zukunft als *makromolekulare Stoffe* bezeichnet werden. Aus den Untersuchungen an synthetischen Stoffen ergab sich der Rückschluß, daß die hochmolekularen Naturprodukte makromolekulare Stoffe sind.

[1]) Vgl. M. Bergmann, B. 59, 2973 (1926).

[2]) Diese Kolloide sind Eukolloide.

Digitized by Google

Neuerdings modifizierte K. H. Meyer[1]) diese Auffassungen. Nach seiner Ansicht sind die eigentümlichen Eigenschaften der hochmolekularen Verbindungen dadurch verursacht, daß Hauptvalenzketten zu Micellen zusammengefaßt werden. Diese Micellen bilden nach H. Mark[2]) eine Zwischengröße zwischen den Molekülen und den makroskopisch sichtbaren morphologen Bestandteilen der organisierten Naturprodukte.

Bei den nachfolgend beschriebenen Versuchen an den Polyoxymethylenen lassen sich die K. H. Meyerschen Anschauungen nicht anwenden; hier zeigt sich vielmehr, daß die makromolekularen Produkte das gleiche Bauprinzip haben, wie die niedermolekularen, und daß ein allmählicher Übergang von niedermolekularen zu makromolekularen Produkten besteht; nur muß der Molekülbegriff in anderer Weise definiert werden, als es z. B. Bergmann bei seinen Ausführungen tat.

2. Molekülbegriff in der organischen Chemie.

Zu der Bergmannschen Auffassung, nach der die alte Kékulésche Strukturlehre nur auf solche organische Verbindungen anwendbar sei, bei denen man das Molekulargewicht im gelösten oder Gaszustand bestimmen kann, nicht aber auf solche Substanzen, die nur im festen Zustand bekannt sind, ist folgendes zu bemerken: bei homöopolaren organischen Verbindungen bilden sich größere Moleküle aus kleineren dadurch, daß deren Atome durch normale Co-Valenzen verbunden werden. Die Vereinigung kann in Gasphase, in flüssiger Phase oder in Lösung erfolgen, aber auch im festen Zustand. Hieraus ergibt sich eine Definition des Molekülbegriffes, die auf feste, flüssige und gasförmige Stoffe anzuwenden ist: *das Molekül umfaßt die Summe der Atome, die durch normale Co-Valenzen gebunden sind.*

Mit zunehmender Molekülgröße nimmt bekanntlich die Flüchtigkeit und Löslichkeit eines Stoffes ab; der Schmelz-

[1]) K. H. Meyer, Z. Ang. 41, 935 (1928).

[2]) H. Mark, Vortrag auf der Hamburger Naturforscherversammlung, Naturwissenschaften 1928, 892.

Digitized by Google

punkt steigt. Niedermolekulare Stoffe können in allen Aggregatzuständen auftreten. Höhermolekulare Stoffe sind nur im flüssigen oder gelösten außer dem festen Zustand existenzfähig; endlich die hochmolekularen unlöslichen Stoffe sind nur im festen Zustand existenzfähig.[1])

Die Molekülgröße der letzteren läßt sich nach den üblichen Methoden nicht bestimmen, ebenso nicht durch Untersuchung des Krystallbaues.[2]) Die folgende Untersuchung stellt sich die Aufgabe, zu zeigen, daß man auch bei unlöslichen Stoffen den Molekülbegriff anwenden und die Größenordnung der Moleküle feststellen kann.

Die Aufgabe wird allerdings dadurch kompliziert, daß auch Nebenvalenzverbindungen in der organischen Chemie existieren. Der Ausdruck Nebenvalenzen wird häufig für die verschiedensten Kräfte gebraucht; man bezeichnet damit einmal koordinative Co-Valenzen, dann Dipolmomente von Molekülen, endlich zwischenmolekulare Kräfte und Molekülgitterkräfte. Darum soll der Ausdruck Nebenvalenz im folgenden vermieden werden. Eine koordinative Co-Valenz kommt nach Sigdwick[3]) so zustande, daß 2 Elektronen eines Atoms, dem Donator, mit einem Atom, dem Acceptor in Verbindung treten, während bei einer normalen Co-Valenzbindung von jedem Atom ein Elektron in Aktion tritt. Eine solche koordinative Co-Valenzverbindung liegt z. B. in der dimolekularen Essigsäure vor. Man unterscheidet deshalb zweckmäßig zwischen normalen und koordinativen Molekülen. Das normale Molekül der Essigsäure ist $C_2H_4O_2$; das koordinative $C_4H_8O_4$. *Das koordinative Molekül umfaßt also die Summe der durch normale und koordinative Co-Valenzen gebundenen Atome.* Bei der Cellulose ist die Frage noch offen, ob die einzelnen Moleküle wie Glucose- bzw. Cellobioseanhydrid-Moleküle durch normale oder koordinative Co-Valenzen gebunden sind. Letztere Bindungsart

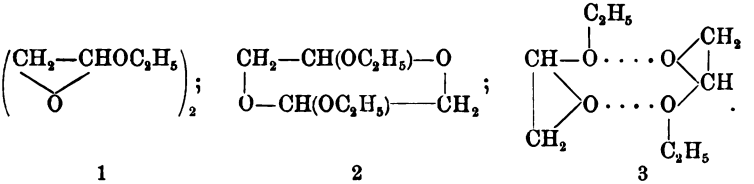
[1]) Alle Stoffe, die aus 3-dimensionalen Makromolekülen aufgebaut sind, sind solche „einaggregatige" Stoffe.

[2]) Wenn nicht die Annahme gemacht wird, ein Molekül, eine Hauptvalenzkette, durchziehe den ganzen Krystall.

[3]) N. W. Sigdwick, Z. El. Ch. 34, 445 (1928).

Digitized by Google

entspräche der Bergmannschen Auffassung, denn wenn Bergmann annimmt, daß die dimolekularen Cycloacetale[1]) (Formel 1) nicht normale Valenzverbindungen nach Formel 2, sondern Nebenvalenzverbindungen nach Formel 3 sind, so müssen diese im Sinne der Sigdwickschen Auffassung als koordinative Co-Valenzverbindungen formuliert werden.



1 2 3

Allerdings ist diese Auffassung, wie in einer weiteren Arbeit gezeigt werden soll, für die Cycloacetale nicht zutreffend.[2]) Bei den synthetisch hergestellten Polymeren, wie z. B. beim Polyoxymethylen, handelt es sich um normale Co-Valenzverbindungen, und nicht etwa um Verbindungen, bei denen die Einzelmoleküle durch koordinative Co-Valenzen gebunden sind.

Die Annahme, daß die Polyoxymethylene derart aufgebaut seien, daß Einzelmoleküle durch besonders starke zwischenmolekulare Kräfte gebunden seien und dadurch die Unlöslichkeit verursacht sei, ist hier ausgeschlossen, da neben den unlöslichen Polymeren die niedermolekular löslichen Polymeren und endlich das Monomere bekannt sind.[3])

3. Polymerisation und Assoziation.

Ein normales Polymerisationsprodukt entsteht aus einem ungesättigten monomeren Körper dadurch, daß Einzelmoleküle durch normale Co-Valenzen gebunden werden.

Die Bindung der Einzelmoleküle durch Polymerisation kann im Gaszustand, im flüssigen und gelösten, aber auch im festen Zustand erfolgen. In letzterer Weise bilden sich

---

[1]) M. Bergmann, A. 452, 121 (1927).

[2]) Auch Bergmann hält an seiner früheren Auffassung nicht mehr fest, vgl. Z. Ang. 41, 113 (1928).

[3]) Vgl. Z. Ang. 42, 37 (1929).

Digitized by Google

die Polyoxymethylene. Dabei unterscheidet man, worauf ich schon früher hinwies[1]), zweckmäßig zwischen echten und kondensierenden Polymerisationsprozessen. *Bei den echten Polymerisationsprozessen tritt bei der Bindung der Einzelmoleküle keine Atomverschiebung ein.* Echte Polymerisationsprodukte liegen z. B. im Tri- und Tetraoxymethylen vor, ferner sind die Ketten des α-, β- und γ-Polyoxymethylens durch echte Polymerisationsprodukte[2]) entstanden. *Bei den kondensierenden Polymerisationsprozessen vereinigen sich die Moleküle unter Atomverschiebung, in der Regel unter Wasserstoffwanderung.* Ein kondensiertes Polymerisationsprodukt des Formaldehyds ist Glykolaldehyd und die Akrose und endlich liegen im δ-Polyoxymethylen Ketten vor, bei denen die einzelnen Formaldehydmoleküle durch echte und kondensierte Polymerisationsprozesse vereinigt sind.

Der Fall ist natürlich denkbar, daß Polymerisationsprodukte auch dadurch entstehen, daß Einzelmoleküle durch koordinative Co-Valenzen gebunden werden. Die dimolekulare Essigsäure ist so ein koordinatives Polymerisationsprodukt der Essigsäure. Hochpolymere Produkte, bei denen zahlreiche Einzelmoleküle durch koordinative Co-Valenzen in Verbindung stehen, sind dagegen bis jetzt nicht sicher bekannt.

Bei Assoziationsprodukten werden einzelne Moleküle durch Dipolmomente oder zwischenmolekulare Kräfte zusammengehalten. Daß letztere mit steigendem Molekulargewicht zunehmen, ist eine bekannte Tatsache. Wie sich die Dipolmomente von hochmolekularen organischen Verbindungen verhalten, darüber liegen noch keine Erfahrungen vor.

Endlich sind im Krystall die Einzelmoleküle durch Molekülgitterkräfte gebunden, die etwa die Größenordnung von zwischenmolekularen Kräften im flüssigen oder gelösten Zustand haben.

In welcher Art die Bindung von Einzelmolekülen erfolgt, ob durch Co-Valenzen oder durch „Nebenvalenzen", ist oft

[1]) B. 53, 1073 (1920).

[2]) Über die Bildung dieser Ketten durch Kondensation von Methylenhydrat vgl. Abschn. VIII.

Digitized by Google

schwer zu entscheiden, da die Beständigkeit einer normalen Co-Valenzbindung in den Polymeren je nach den Substituenten stark variieren kann.[1])

4. Hochmolekulare Verbindungen sind Gemische von Polymerhomologen.

Bisher sind aus *rein präparativen* Gründen in der organischen Chemie vor allem solche Verbindungen untersucht worden, die *unzersetzt destillieren* oder *sich normal lösen*, und die aus Lösungen krystallisiert erhalten werden können, denn nur bei solchen Stoffen läßt sich beurteilen, ob reine einheitliche Verbindungen vorliegen und nur solche eignen sich zu Untersuchungen.

Von den ungefähr 200000 organischen Verbindungen, die bis jetzt im reinen Zustand bekannt sind, sind die weitaus meisten niedermolekular; sie besitzen ein Molekulargewicht zwischen 16, dem des Methans, und etwa 2000, und sie enthalten 1 bis etwa 50 Kohlenstoffatome.

Da aber Stoffe mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 2000 häufig noch sehr beständig sind, so ist es wahrscheinlich, daß noch viel höhermolekulare Verbindungen existenzfähig sind und daß sie sich bisher nur aus präparativen Gründen einer eingehenden Erforschung entzogen haben; denn diese höhermolekularen Stoffe sind nicht mehr unzersetzt flüchtig, auch häufig schwer- oder unlöslich, so daß ihre Reindarstellung erschwert ist. Weiter liegen bei solchen hochmolekularen Stoffen häufig Gemische von verschiedenen ähnlich gebauten Produkten vor, die infolge der geringen Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften sich nicht voneinander trennen lassen, so daß keine einheitlichen Verbindungen herzustellen sind. Darum sind organische

[1]) Die dimolekularen Ketene sind außerordentlich unbeständig und zerfallen so leicht, daß Schröter sie für Nebenvalenzverbindungen ansah. Es mag erinnert werden, daß an diesem Beispiel schon früher diskutiert wurde, ob in einer polymeren Verbindung die Einzelmoleküle durch normale Co-Valenzen oder Nebenvalenzen gebunden sind. Vgl. G. Schröter, B. 49, 2697 (1916); B. 53, 1917 (1920); H. Staudinger, B. 53, 1085 (1920).

Digitized by Google

Stoffe mit über 50 Kohlenstoffatomen, obwohl sie sicher in außerordentlich großer Zahl existieren, nur sehr spärlich bekannt, wie ein Blick in das Richter-Stelznersche Lexikon zeigt. Und doch müssen hier die mannigfaltigsten Verbindungen existieren, denn zwischen dem Methan und dem Diamant (bzw. dem Graphit), dem sehr hochpolymerisierten Kohlenstoff, müssen Zwischenglieder der verschiedensten Molekülgröße vorhanden sein.

Zu diesen organischen Verbindungen, die schwer in reinem Zustand zu erhalten sind, gehören viele Naturprodukte, die infolge des hohen Molekulargewichtes unlöslich oder kolloidlöslich sind.

Viel günstigere Verhältnisse für die Untersuchung trifft man bei synthetischen Polymerisationsprodukten, die durch Polymerisationen *reiner, einheitlicher* ungesättigter Verbindungen hergestellt werden können. *Solche synthetischen Polymeren sind sicher frei von andersartig gebauten Nebenprodukten,* während man bei hochmolekularen Naturprodukten diese Sicherheit wie gesagt nicht hat.[1]) Die synthetischen Polymerisationsprodukte sind nicht etwa einheitliche Verbindungen, wie eine niedermolekulare einheitliche Substanz, derart, daß sie aus gleichgebauten und gleich großen Molekülen bestehen, sondern sie enthalten ein Gemisch von Polymerisationsprodukten, die das gleiche Bauprinzip, aber verschiedene Molekülgröße haben. Da sich bei diesen hochmolekularen Verbindungen die einzelnen Komponenten in ihren physikalischen Eigenschaften wenig unterscheiden, da weiter häufig die Stoffe ganz unlöslich sind, so ist das Gemisch nicht zu trennen und die Darstellung von Verbindungen gleicher Molekülgröße nicht ausführbar. *Solche polymere Stoffe, die aus einem Gemisch von einheitlich gebauten, aber verschieden großen Molekülen bestehen, also aus einem Ge-*

[1]) So enthalten Cellulose und Stärke einen geringen Aschengehalt. Auf die schwierige Reinigung des Kautschuks hat wiederholt R. Pummerer hingewiesen. Deshalb wurde zur Erforschung des Kautschuks sehr weitgehend das ihm sehr ähnliche synthetische Polystyrol benützt. Vgl. B. 62, 241 (1929).

Digitized by Google

misch von Polymerhomologen[1]), *werden als polymer-einheitlich bezeichnet.* Wie man an einem Stück Weich- oder Hartparaffin, also Gemischen von homologen Paraffinkohlenwasserstoffen die Eigenschaften eines Paraffinkohlenwasserstoffes erforschen kann, wie weiter die physikalischen Eigenschaften hier von der Durchschnittsmolekülgröße abhängen, so ist es auch bei den polymerhomologen Gemischen von unlöslichen Stoffen der Fall. Solche *polymer-einheitliche Verbindungen*, die aus *Gemischen* von *Polymerhomologen* bestehen, konnten bei den Polyoxymethylenen hergestellt werden.

II. Über die Konstitution der Polyoxymethylene.

Von H. Staudinger, H. Johner[2]), M. Lüthy[3]) und R. Signer.[4])

1. Frühere Auffassung.

Über die Konstitution des Polyoxymethylens herrschte früher Unklarheit, da man bei diesem unlöslichen und nicht unzersetzt flüchtigen Produkt keine Molekulargewichtsbestimmungen durchführen konnte.

A. W. Hofmann[5]) bezeichnet das Produkt als Trioxymethylen, da er beim Thioformaldehyd ein trimolekulares Polymerisationsprodukt gefunden hatte. Dieser Name bürgerte sich auch ein. Pratesi[6]) stellte dann das eigentliche Trioxymethylen her und beschrieb es als einen leicht flüchtigen, leicht löslichen, bei 63—64° schmelzenden Körper. Er zeigte somit, daß das Trioxymethylen die Eigenschaften hat, die man bei einem so niedermolekularen Produkt erwarten sollte. Da die Darstellung dieser Verbindung anderen Forschern nicht gelang, so trat neue Unklarheit

[1]) Vgl. H. Staudinger, Z. Ang. 42, 67 (1929).

[2]) Dissertation Zürich 1927.

[3]) Dissertation Zürich 1923: Über die Konstitution der polymeren Formaldehyde.

[4]) Dissertation Zürich 1927.

[5]) B. 1, 200 (1868); 2, 152 (1869).

[6]) G. 14, 139 u. 121 (1885).

Digitized by Google

auf diesem Gebiet ein, bis endlich Auerbach und Barschall[1]) in einer ausführlichen Studie zeigen konnten, daß das Trioxymethylen tatsächlich existiert und die von Pratesi angegebenen Eigenschaften besitzt. Diesen beiden Forschern verdankt man weiter eine genaue Bearbeitung des Polyoxymethylens in physikalisch-chemischer Hinsicht, hauptsächlich aber die Beobachtung, daß nicht ein Polyoxymethylen existiert, sondern daß man vier verschiedene Polyoxymethylen-Modifikationen, die sie als α-, β-, γ und δ-Polyoxymethylene bezeichneten, durch ihre physikalischen Eigenschaften und durch ihr chemisches Verhalten unterscheiden kann. Aber irgendeine Aufklärung für die Unterschiede der Polyoxymethylene wurde trotz der eingehenden Untersuchung nicht erhalten.[2])

In einer Arbeit von A. Hantzsch und S. Öchslin[3]) über den Meta-acetaldehyd wird die Vermutung ausgesprochen, daß dieser ebenso wie das Polyoxymethylen und das Polychloral ein stark assoziiertes Dimeres sei, daß also diese Produkte die Formeln $(CH_3COH)_{2n}$, $(CH_2O)_{2n}$ und $(CCl_3COH)_{2n}$ besäßen. Diese Auffassung entspricht im wesentlichen der Karrerschen über die polymeren Kohlehydrate und, wie schon früher ausgeführt[4]), gibt es Umsetzungen des Polyoxymethylens, die diese Auffassung zu bestätigen schienen. Mit Benzoylchlorid setzt sich Polyoxymethylen-dihydrat (Paraformaldehyd) unter Bildung von Dioxymethylen-chlorbenzoat und Dioxymethylen-dibenzoat um.[5])

$$C_6H_5—COO—CH_2—O—CH_2—Cl,$$
$$C_6H_5—COO—CH_2—O—CH_2—OCOC_6H_5.$$

Diese auffallende Spaltung kann auch heute noch nicht erklärt werden, nachdem die Formeln der Polyoxymethy-

---

[1]) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt 27, 183 (1907): C. 1907, II, 1734.

[2]) Über ein *s*-Polyoxymethylen. Vgl. Hammick u. Boeree, Soc. 121, 2738 (1922); C. 1923, I, S. 737.

[3]) B. 40, 4341 (1907).

[4]) Vgl. H. Staudinger u. M. Lüthy, Helv. VIII, 41 (1925).

[5]) Vgl. die weitere Untersuchung dieser Reaktion in der Dissertation D. Russidis, Freiburg 1928.

Digitized by Google

lene festgestellt worden sind. Auf alle Fälle darf sie nicht als ein Beweis für die Auffassung von Hantzsch betrachtet werden, denn diese erklärt nicht alle späteren Beobachtungen, vor allem nicht das Auftreten der verschiedenen Polyoxymethylene.

2. Jetzige Formel der Polyoxymethylenderivate.

In einer im Jahre 1920 erschienenen Arbeit[1]) führte der eine von uns aus, daß in Hochpolymeren sehr viele Einzelmoleküle zu einer langen Kette vereinigt seien. Eine solche Kette sollte am Ende ungesättigte Atome haben, die eine gewisse Reaktionsfähigkeit auch der großen Moleküle bedingen sollten.

$$\cdots O-CH_2-O-CH_2-(O-CH_2)_x-O-CH_2\cdots$$

Auch diese Anschauungen erwiesen sich zum Verständnis der Polyoxymethylene als unzureichend, wenn auch das Grundprinzip, die Bindung einzelner Moleküle zu einer langen Kette, einer Hauptvalenzkette, zutreffend war. Eine solche Formel erklärt nicht die Unterschiede der verschiedenen unlöslichen Polyoxymethylenmodifikationen.

Schließlich ergab sich, daß *am Ende der Polyoxymethylenketten charakteristische Gruppen gebunden sind* und daß darauf der Unterschied der Polyoxymethylenmodifikationen beruht. Solche Endgruppen sind die Hydroxylgruppe, Äther- und Estergruppe; die α-Polyoxymethylene sind hochmolekulare Polyoxymethylen-dihydrate mit über 100 Formaldehyden in der Kette; die γ-Polyoxymethylene die entsprechenden Dimethyläther und die δ-Polyoxymethylene Dimethyläther, in deren Ketten sich eine Umlagerung einiger Formaldehydmoleküle unter Bildung von C—C-Bindungen vollzogen hat (vgl. Abschn. VIII).

1. Polyoxymethylen-dihydrate (Paraformaldehyd und α-Polyoxymethylen) $HO-CH_2-O-(CH_2-O)_x-CH_2-OH$ $x = 1 - > 100$
2. Polyoxymethylen-dimethyläther (γ-Polyoxymethylen) $CH_3O-CH_2-O-(CH_2-O)_x-CH_2-OCH_3$ . . $x = 1 - > 100$
3. Die analogen Diäthyl- und Dipropyl-äther.
4. Polyoxymethylen-diacetate $CH_3COO-CH_2-O-(CH_2-O)_x-CH_2-OCOCH_3$ $x = 1—50$

[1]) B. 53, 1073 (1920).

Digitized by Google

Diese Polyoxymethylene sind nicht einheitliche Verbindungen, sondern sind nur polymer-einheitlich; es gibt also von den verschiedenen Produkten Verbindungen, deren Eigenschaften je nach den Darstellungsbedingungen variieren. Diese Unterschiede sind auf die verschiedene Kettenlänge zurückzuführen, weiter auf Unterschiede in Bau und Ausbildung der Krystalle.

Es existieren polymer-homologe Reihen aller dieser Polyoxymethylenderivate mit verschiedener Gliederzahl, und zwar konnten bei den ersten beiden Produkten die verschiedensten Vertreter hergestellt werden, von den flüchtigen und löslichen Produkten bis zu denen, die unlöslich sind und einen Durchschnitts-Polymerisationsgrad von mindestens 100 haben. Bei den Polyoxymethylen-diacetaten sind bisher nur Produkte mit dem Durchschnitts-Polymerisationsgrad 50 dargestellt worden. Die niederen Glieder der Polyoxymethylen-dimethyläther und Polyoxymethylen-diacetate, die 1—20 Formaldehydgruppen in der Kette haben und die im 5. und 3. Teil der Arbeit beschrieben werden, konnten rein hergestellt werden, so daß ihre Konstitutionsaufklärung im Sinne der klassischen Strukturlehre einwandfrei durchzuführen war. Durch Vergleich dieser Produkte mit den hochmolekularen, die Gemische von Polymerhomologen darstellen, ließ sich die Konstitution letzterer aufklären.

Außer den angeführten Polyoxymethylenderivaten liegt im β-Polyoxymethylen eventuell ein Schwefelsäureester des Polyoxymethylenhydrates vor (Formel 5), doch ist hier der sichere Nachweis für die Existenz einer solchen Verbindung schwer zu führen, da die niederen Glieder der polymerhomologen Reihe dieser Ester, an denen sich die Eigenschaften studieren ließen, nicht existieren.

Ebenso existieren Äther- und Esterhydrate[1]) (Formel 6 und 7) von Polyoxymethylenen, aber alle diese Verbindungen, die eine freie Hydroxylgruppe haben, sind wie die Polyoxymethylen-dihydrate sehr zersetzlich, so daß niedere Glieder bisher nicht herzustellen waren.

Von den Polyoxymethylen-dichloriden (Formel 8) endlich sind bisher nur die niederen Glieder der polymerhomologen Reihe durch

[1]) Vgl. die Einwirkung von Essigsäure auf Polyoxymethylene. H. Staudinger u. M. Lüthy, Helv. VIII, 59 (1925).

Digitized by Google

die Arbeiten von Litterscheid und Thimme[1]) bekannt geworden. Hochmolekulare Derivate, die Interesse geboten hätten, da sich am Ende der Kette ein reaktionsfähiges Halogen befindet, waren bisher nicht darzustellen. Ebenso war es bisher nicht möglich, Polyoxymethylenderivate zu gewinnen, die am Ende der Kette eine basische Gruppe besitzen (Formel 9). Gerade bei letzteren Polyoxymethylenderivaten hätte sich durch Feststellung des Chlor- bzw. Stickstoffgehalts sehr einfach eine Bestimmung der Kettenlänge durchführen lassen müssen.

$$HO-CH_2-O-(CH_2-O)_x-CH_2-\underset{5}{OSO_3H}, \underset{6}{[OCH_3]}, \underset{7}{[OCOCH_3]}, \underset{8}{[Cl]}, \underset{9}{[NH_2]}$$

3. Chemische Bedeutung der Endgruppen.

Die polymerhomologen Polyoxymethylen-dihydrate sind Derivate des Methylenhydrates und zeigen dessen Reaktionsfähigkeit. Verdünnte ammoniakalische Silbernitratlösung wirkt auf dieselben oxydierend ein, besonders rasch ammoniakalisch-alkalische Silbernitratlösung. Die unlöslichen Polyoxymethylen-dihydrate werden durch Alkalisulfit und Alkalien in wäßriger Lösung zum Methylendihydrat abgebaut und gehen so in Lösung.

Die polymerhomologen Polyoxymethylen-dimethyläther sind dagegen wie das Methylal reaktionsträg. Ammoniakalische Silbernitratlösung wirkt auf dieselben nicht oxydierend ein, ammoniakalisch-alkalische Silbernitratlösung in der Kälte sehr langsam, rascher beim Kochen der Lösung.

Durch Alkalisulfit und Alkalien werden die Dimethyläther wie das Anfangsglied nicht zum Methylendihydrat gespalten. Die hochpolymeren Produkte gehen also beim Kochen mit diesen Reagenzien nicht in Lösung. Hierdurch unterscheidet sich das γ-Polyoxymethylen, der hochmolekulare Polyoxymethylen-dimethyläther sehr charakteristisch vom α- und β-Polyoxymethylen.

Auch die Polyoxymethylendiacetate sind nicht ganz so reaktionsfähig wie die Dihydrate, doch sind hier die Unterschiede nicht so erheblich, wie zwischen Äthern und Hydraten, da die Acetate leicht verseift und so in die reaktionsfähigen Hydrate übergeführt werden.

---

[1]) A. **334**, 8 (1924).

Digitized by Google

Infolge der großen Beständigkeit lassen sich die niedermolekularen polymerhomologen Äther und Ester rein herstellen zum Unterschied von den entsprechenden polymerhomologen Hydraten.

	niedermolekular	hochmolekular
Hydrate	$HOCH_2OH$ unbeständig	$HO(CH_2O)_xCH_2OH$ unbeständig
Diacetate	$CH_3COOCH_2OCOCH_3$ beständig	$CH_3COO(CH_2O)_xCH_2OCOCH_3$ beständig
Dimethyläther .	$CH_3OCH_2OCH_3$ beständig	$CH_3O(CH_2O)_xCH_2OCH_3$ beständig

Sämtliche Polyoxymethylenderivate werden dagegen durch Säuren gespalten. Säuren können äther- und vor allem acetalartige Verbindungen leicht spalten. In der Polyoxymethylenkette sind ja nur Acetalbindungen vorhanden.[1]) Deshalb reagieren auch die Polyoxymethylene beim Kochen mit salzsaurem Paranitrophenylhydrazin mehr oder weniger rasch unter Bildung von Formaldehyd-nitrophenylhydrazon.[2])

Die Unterschiede in dem Verhalten der völlig unlöslichen α-, β- und γ-Polyoxymethylene lassen sich also auf die verschiedenen Endgruppen dieser Stoffe zurückführen. *Diese beeinflussen die Reaktionen*, die *Abbau- und Oxydationsfähigkeit des ganzen Moleküls.* Es ist interessant, daß Gruppen, die höchstens 1 Proc. der gesamten Substanz ausmachen, die Umsetzungen derselben so tiefgreifend verändern können, obwohl der Bau sonst der gleiche ist.

Bei den sehr hochmolekularen γ-Polyoxymethylenen mit dem Durchschnitts-Polymerisationsgrad etwa 150 würde der

[1]) Diese Resultate sind durch Arbeiten von R. Signer und O. Schweitzer im Jahre 1927 erhalten worden. Daraus wurden Schlüsse auf die Spaltung der Cellulose gezogen, und in Vorträgen darüber berichtet.

[2]) Wenn der monomere Formaldehyd infolge seiner Unbeständigkeit überhaupt nicht zu erhalten wäre, so könnten letztere Reaktionen so gedeutet werden, daß die polymeren Formaldehyde Assoziationen des monomeren sind, die erst bei geeigneter Umwandlung Derivate des monomeren Produktes liefern.

Digitized by Google

für das Verhalten wichtige Methoxylgehalt von etwa 1 Proc. sehr leicht übersehen werden, wenn dieses Produkt allein vorläge und die niederen Glieder der polymerhomologen Reihe, deren Konstitution leicht aufzuklären ist, unbekannt wären. Dann würde es schwer fallen, den auffallenden Unterschied zwischen dem γ-Polyoxymethylen und dem α-Polyoxymethylen zu erklären. Dieses Beispiel zeigt, wie vorsichtig man bei der Konstitutionsaufklärung hochmolekularer Verbindungen vorgehen muß; denn Endgruppen, deren Nachweis beim komplizierteren Bau des Moleküls sehr schwer ist, können für das Verhalten der polymeren Verbindung von großer Bedeutung sein.

Die auffallende Wirkung, die die im Vergleich zum ganzen Molekül unbedeutenden Endgruppen auf den Abbau der Polyoxymethylen-Ketten haben, kann schließlich ein *Modell zum Verständnis der Wirkung der Hormone* abgeben. Die lebenswichtigen Stoffe, die Eiweißstoffe und Enzyme sind sehr hochmolekulare Substanzen. Die Hormone können durch Umsetzung mit den wenigen Endgruppen dieser langen Moleküle den Abbau derselben weitgehend beeinflussen. Dann erklärt sich, daß bei einem Molekulargewicht des Eiweißes von 20000 und dem eines Hormons von 200 etwa 0,1 Proc. des letzteren genügen, die Funktionen eines Eiweißstoffes zu beeinflussen.

4. Kettenlänge und physikalische Eigenschaften.

Während die chemischen Eigenschaften bei den Polyoxymethylenderivaten durch Endgruppen modifiziert werden, hängen die physikalischen Eigenschaften, hauptsächlich der höhermolekularen Produkte, von der Kettenlänge ab und werden von den Endgruppen nur unwesentlich beeinflußt. So sind nach Tab. 11 auf S. 209 der Schmelzpunkt und die Löslichkeit von Polyoxymethylen-dimethyläthern und Polyoxymethylen-diacetaten bei gleicher Kettenlänge ungefähr dieselben. Die unlöslichen hochmolekularen Polyoxymethylenderivate zersetzen sich über 160°[1]); bei der Temperatur, bei der das Gitter zerfällt, wird die Polyoxymethylenkette unbeständig.

[1]) Die Unterschiede der einzelnen Polyoxymethylen-Modifikationen in bezug auf Löslichkeit in Wasser und in der Dampftension, die Auerbach und Barschall auffanden, werden bei den einzelnen Produkten besprochen.

Digitized by Google

Bei den Polyoxymethylenen sind also für die physikalischen Eigenschaften, wie Krystallbau, Löslichkeit, Schmelzpunkt bzw. Zersetzungspunkt die Gitterkräfte zwischen den langen Ketten maßgebend. Nur bei den Anfangsgliedern der Reihen sind die Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften je nach dem Charakter der Endgruppen beträchtlich. Ähnliche Erfahrungen macht man bei Paraffinderivaten. Die hochmolekularen Produkte, seien es Säuren, Alkohole oder Kohlenwasserstoffe, haben ungefähr das gleiche Aussehen und gleiches physikalisches Verhalten.

5. Konstitutionsaufklärung der Polyoxymethylene.

Zur Bestimmung des Durchschnittsmolekulargewichtes eines unlöslichen Polyoxymethylenderivates bieten sich folgende Möglichkeiten:

a) Liegen unlösliche Polyoxymethylene vor, die eine charakteristische analytisch leicht nachweisbare Endgruppe haben, so kann man aus dem *Gehalt an diesen Endgruppen* das Durchschnittsmolekulargewicht errechnen. Diese Bestimmungsmethode ist hier so einwandfrei, wie wenn man das Durchschnittsmolekulargewicht eines Gemisches hochmolekularer Fettsäuren durch Bestimmung des Carboxylgehalts feststellt. Allerdings ist hier Bedingung, daß das Gemisch aus einheitlich polymerhomologen Verbindungen besteht, denn in einem Gemisch von verschieden gebauten Produkten, z. B. Polyoxymethylen-dimethyläthern und Dihydraten kann man aus dem Methoxylgehalt keine Rückschlüsse auf das Durchschnittsmolekulargewicht ziehen und es ist natürlich in vielen Fällen schwierig festzustellen, ob solche einheitlichen polymerhomologen Produkte vorliegen.[1])

[1]) Aus dem Schwefelgehalt des Eiweißes kann man das Molekulargewicht desselben errechnen, wenn man annimmt, es sei hier ein Gemisch konstitutiv homologer Verbindungen vorhanden, also Verbindungen des gleichen Bauprinzips aber verschiedener Kettenlänge. Dies ist hier noch nicht erwiesen; denn das Eiweiß kann aus einem Gemisch von schwefelhaltigen niedermolekularen Substanzen und schwefelfreien bestehen, so daß man aus dem geringen Schwefelgehalt keineswegs auf ein hohes Durchschnittsmolekulargewicht schließen darf.

Digitized by Google

b) Weiter kann auf das fragliche Molekulargewicht unlöslicher Polyoxymethylene und zwar auf dessen Mindestgröße geschlossen werden, wenn *Reihen von polymerhomologen Verbindungen* herzustellen sind, deren niedere Glieder rein darstellbar und löslich sind. So konnte bei den Polyoxymethylen-dimethyläthern und Polyoxymethylen-diacetaten festgestellt werden, wie sich bei den niederen Gliedern die physikalischen Eigenschaften mit steigender Kettenlänge ändern und durch einen Vergleich dieser Verbindungen mit einem unlöslichen Polyoxymethylen *derselben* Reihe ergaben sich Rückschlüsse auf dessen Molekulargewicht.

c) Endlich kann man auch aus der *Dichte einer unlöslichen Substanz* einen Anhaltspunkt für deren Molekulargewicht erhalten, wenn die Dichten von löslichen Gliedern derselben polymerhomologen Reihen bekannt sind. So sind z. B. die Dichten der niederen Polyoxymethylen-diacetate genau bestimmt worden. Wie man aus folgender Tabelle sieht, nehmen die Dichten mit zunehmendem Molekulargewicht zu. Das unlösliche Diacetatgemisch hat eine erheblich höhere Dichte als das 19-Diacetat und muß deshalb auch einen beträchtlich höheren Polymerisationsgrad haben.

Polymerisationsgrad:	8	15	19	> 50
Dichte:	1,350	1,364	1,390	1,465

Alle diese Methoden der Molekulargewichtsbestimmung führten zu dem übereinstimmenden Ergebnis, daß bei den unlöslichen Polyoxymethylenen mindestens 100 Formaldehydgruppen zu einer langen Kette gebunden sind.

d) Nach der *röntgenometrischen Methode* läßt sich nur der gegenseitige Abstand der Ketten, nicht aber die Molekülänge der unlöslichen Polyoxymethylene bestimmen, da diese aus einem Gemisch ungleich langer Moleküle bestehen, die sich zu einem Makromolekülgitter angeordnet haben.[1]) Da die Molekülenden sehr unregelmäßig in dem Gitter verteilt sind, da weiter die Moleküle sehr groß sind, ergeben sich hier keine Interferenzen an den Enden der Moleküle, wie

[1]) Über den Krystallbau hochmolekularer Verbindungen von H. Staudinger und R. Signer, Z. Kr. 70 3. Heft, S. 193 (1929).

Digitized by Google

es bei niedermolekularen Fadenmolekülen gleicher Länge, z. B. bei niedermolekularen Polyoxymethylen-diacetaten und bei Fettsäuren der Fall ist. Die Ergebnisse der Röntgenanalyse bei den Polyoxymethylenen könnten auch so gedeutet werden, daß Hauptvalenzketten den ganzen Krystall durchziehen. Dies steht aber z. B. bei dem γ-Polyoxymethylen und Polyoxymethylen-diacetaten mit den chemischen Befunden nicht im Einklang.

6. Feststellung des Polymerisationsgrades bei anderen Hochpolymeren.

Nur *auf Grund* dieser *eingehenden chemischen Untersuchungen kann man etwas über den Polymerisationsgrad eines Stoffes*, der wegen seiner physikalischen Eigenschaften als hochpolymer angesehen wird, *aussagen.* Die Annahmen, die bei vielen Naturstoffen, wie bei der Cellulose über die Molekülgröße gemacht werden, sind so lange willkürlich, als sie nicht auf solchen Untersuchungen basieren. Erst wenn polymerhomologe Reihen bekannt sind und man auf Grund der Untersuchungen der niederen Glieder in die Konstitution der höheren eindringen kann, läßt sich die Konstitution definitiv aufklären.

Daß man einem unlöslichen Stoff nicht ohne weiteres ein sehr hohes Molekulargewicht auf Grund seiner physikalischen Eigenschaften zuerteilen darf, zeigt das Beispiel des Polycyclopentadiens. Dasselbe ist 6fach polymer und dies ergibt sich aus einem Vergleich seiner Eigenschaften mit denen der niederen Glieder der polymerhomologen Reihe, deren Molekulargewicht festgestellt werden konnte.[1]) Daß dieses relativ niedermolekulare Produkt unlöslich ist, erklärt sich daraus, daß die blättchenförmigen Moleküle des Polycyclopentadiens stärkere Gitterkräfte aufeinander ausüben, als Fadenmoleküle. Ein anderes Polycyclopentadien, bei dem die Moleküle fadenförmig, ähnlich wie beim Polystyrol oder Kautschuk aneinander gereiht sind, der Polycyclopentadien-kautschuk[2]) ist dagegen löslich, obgleich er

[1]) H. Staudinger und Bruson, A. 447, 97 (1926).
[2]) H. Staudinger und Bruson, A. 447, 110 (1926).

Digitized by Google

ein viel höheres Molekulargewicht hat: er ist ein Gemisch von Polymerhomologen mit dem Durchschnittsmolekulargewicht 2—6000. Daß hier Moleküle ganz anderer Größenordnung löslich sind, erklärt sich aus der verschiedenen Gestalt der Moleküle.[1])

7. Die Bildung der Polyoxymethylene.

Die unlöslichen Polyoxymethylene entstehen aus Formaldehydgas, flüssigem Formaldehyd oder Formaldehydlösung. Gasförmiger Formaldehyd polymerisiert sich bei Anwesenheit von Katalysatoren z. B. von Feuchtigkeit, vor allem bei Gegenwart von Spuren von Wasserstoffionen oder Hydroxylionen. Dabei bilden sich die Polyoxymethylene in Form eines lockeren Pulvers oder fester Krusten oder schließlich von Fasern. Die Produkte lösen sich entweder völlig oder größtenteils in Laugen auf, bestehen also aus Polyoxymethylen-dihydraten. Geringe unlösliche Anteile haben die Eigenschaft von Polyoxymethylen-dimethyläthern; sie müssen aber noch weiter untersucht werden. Ebenso ist das aus flüssigem monomerem Formaldehyd entstehende Polyoxymethylen noch genauer zu erforschen. Die bisher erhaltenen Produkte sind in Natronlauge löslich, sind also Polyoxymethylen-hydrate.

Aus konzentrierter wäßriger Formaldehydlösung werden die Polyoxymethylene durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlorwasserstoff oder weiter durch Zusatz von Alkalien[2]) ausgefällt. Diese Produkte sind nach ihrer Löslichkeit in Natronlauge ebenfalls Polyoxymethylen-dihydrate. Ist bei der Ausfällung mit konzentrierter Schwefelsäure Alkohol zugegen, so werden diese Polyoxymethylen-dihydrate veräthert und so entstehen die in Natronlauge unlöslichen Polyoxymethylen-dimethyläther, das γ-Polyoxymethylen.

---

[1]) C. Mannich, B. 52, 160 (1919).

[2]) Das spez. Gew. des Polycyclopentadiens mit Blättchenmolekülen müßte entsprechend viel größer sein, als das mit Fadenmolekülen. Die Bestimmungen darüber sollen noch ausgeführt werden.

Digitized by Google

Alle diese Polyoxymethylene, die einen Polymerisationsgrad über 100 haben, können sich nicht so bilden, daß große Moleküle in Lösung oder im Gaszustand entstehen; denn Polyoxymethylenderivate mit viel kürzeren Ketten sind unlöslich und vor allem nicht mehr flüchtig und es müßten deshalb weit niedermolekularere Produkte zur Ausscheidung kommen.

Die Makromoleküle der unlöslichen Polyoxymethylene entstehen im festen Zustand und zwar so, daß sich *einzelne Formaldehydmoleküle derart an Krystallkeime anlagern*, daß bei *der Anlagerung in das Krystallgitter eine covalente Bindung erfolgt. Der Polymerisationsprozeß verläuft also gleichzeitig mit dem Kristallwachstum.* Die ersten Krystallkeime entstehen dabei aus kürzeren Ketten, die sich in Lösung oder im Gaszustand bilden, zur Abscheidung kommen, und dann im festen Zustand weiter wachsen. Die Möglichkeiten des Wachstums der Ketten sind im 8. Abschnitt genauer erörtert.

Werden diese hochmolekularen Polyoxymethylene, die nur im festen Zustand auftreten können, abgebaut, so erfolgt die Umsetzung nicht derart, daß zuerst Makromoleküle in Lösung gehen und dann in Reaktion treten, sondern der Abbau mit Säuren und Laugen erfolgt derart, daß unter Sprengung von chemischen Bindungen einzelne Formaldehydmoleküle aus den Makromolekülen, die im Krystallgitter eingelagert sind, herausgelöst werden. Es handelt sich also hier nicht um eine Lösung, sondern um eine Zersetzung.[1]) Aufbau und Abbau dieser unlöslichen Polyoxymethylene sind also *topochemische Reaktionen.*

Die Existenz der Makromoleküle, die diese Polyoxymethylene aufbauen, ist an den krystallisierten Zustand gebunden, da so große *Einzelmoleküle weder in Schmelze noch in Lösung auftreten können*; ihre *Beständigkeit ist* durch die *großen Krystallgitterkräfte*, die sich zwischen den einzelnen Fadenmolekülen auswirken, *möglich.* Wenn also Bergmann annimmt, die

[1]) Dabei ist auffallend, daß, wie schon erwähnt, bei der Einwirkung von Benzoylchlorid nicht 1, sondern 2 Formaldehyde abgelöst werden unter Bildung von Dibenzoylderivaten.

Digitized by Google

Existenz dieser festen unlöslichen Verbindungen hänge von starken Kristallgitterkräften ab, so hat er in gewissem Sinne recht; nur handelt es sich nicht um Gitterkräfte zwischen Individualgruppen, sondern um *Molekülgitterkräfte* zwischen *Makromolekülen.*

Erhitzt man die Polyoxymethylene, so zerfallen sie über 160° unter Abspaltung von Formaldehyd. Die Hydrate sind dabei etwas unbeständiger als die Äther; ihre Zersetzungstemperatur liegt etwas tiefer. Produkte, die aus kürzeren Ketten aufgebaut sind, wie z. B. der Paraformaldehyd, schmelzen, bevor sie unter Formaldehydabspaltung zerfallen. Die Temperatur, bei der hochmolekulare Polyoxymethylene schmelzen, liegt also nur wenig über ihrer Zersetzungstemperatur. Nimmt man daher das Erhitzen der Polyoxymethylene im geschlossenen Rohr vor, so kann man dieselben schmelzen. Dabei zerfallen die langen Ketten in kürzere Bruchstücke, sie werden verkrakt. In den Röhren herrscht ein sehr starker Druck, da die Tendenz zum völligen Zerfall der Ketten in Formaldehyd sehr groß ist, sowie diese nicht mehr im Krystallgitter eingebaut sind. Bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid setzen sich die Spaltstücke zu einem Gemisch von niedermolekularen polymerhomologen Polyoxymethylen-diacetaten um, die 1—50 Formaldehyde in der Kette enthalten.

Durch Behandeln von Polyoxymethylen mit Methylalkohol und Säure im geschlossenen Rohr entsteht in gleicher Weise ein Gemisch niedermolekularer polymerhomologer Dimethyläther. Polyoxymethylenderivate mit längeren Ketten können dabei nur erhalten werden, wenn Essigsäureanhydrid bzw. Methylalkohol in geringer Menge vorhanden ist, denn ein Überschuß spaltet diese niedermolekularen Polyoxymethylenderivate weiter, so daß schließlich nur Methylendiacetat bzw. Methylal entsteht.

Da die Beständigkeitsgrenze längerer Polyoxymethylenketten bei 160—180° liegt, so sind nur solche Produkte unzersetzt destillierbar, die im Vakuum unterhalb dieser Temperatur flüchtig sind. Es sind Äther mit etwa 10—15 Form-

Digitized by Google

aldehyden und Acetate mit etwa 6—10 Formaldehyden[1]) in der Kette, also Produkte mit einem Molekulargewicht von etwa 300—400. In Lösung oder im geschmolzenen Zustand sind höhermolekulare Polyoxymethylenderivate existenzfähig, solche mit etwa 50—60 Formaldehyden in der Kette[2]), also mit einem Molekulargewicht von etwa 1500.

Im Krystall endlich, wo die Polyoxymethylenketten durch Krystallgitterkräfte im Gitter eingebaut und so vor dem Zerfall geschützt sind, sind weit längere Ketten existenzfähig, und die Dimensionen der Moleküle sind hier durch die Dimensionen des Krystalls begrenzt, wenn man annimmt, daß Polyoxymethylenketten den ganzen Krystall durchziehen. Dann müßten 10^4—10^5 Formaldehydmoleküle in einem Makromolekül gebunden sein.[3]) Es ist wahrscheinlich, daß viel kürzere Formaldehydketten den Krystall aufbauen; denn sonst ist der relativ hohe Methoxylgehalt des γ-Polyoxymethylens nicht verständlich.

Zwischen den Polyoxymethylenen, die nur fest auftreten und den löslichen und flüchtigen besteht also nicht ein prinzipieller, wohl aber ein gradueller Unterschied. Die Moleküle der 1-aggregatigen Polyoxymethylene können im Vergleich zu denen der 2- und vor allem der 3-aggregatigen außerordentlich groß sein. So ist ja auch der Diamantkrystall ein sehr großes 1-aggregatiges Molekül.

Polyoxymethylenmoleküle, die eine Kettenlänge von 10—50 haben, sind in Lösung oder in der Schmelze sehr labil. Sie verändern sich sehr leicht unter Formaldehydabspaltung und gehen dabei in hochpolymere unlösliche Polyoxymethylene über und in niedermolekulare flüchtige

[1]) Die Acetate sind unbeständiger als die Äther; es kommt also nicht nur auf die Kettenlänge an, sondern auch konstitutive Einflüsse sind von Bedeutung.

[2]) Bei tieferer Temperatur könnten natürlich noch größere Polyoxymethylenmoleküle in Lösung existenzfähig sein, Moleküle, die die Dimensionen von Kolloidteilchen haben, aber die Gitterkräfte zwischen den einzelnen Polyoxymethylenketten sind so groß, daß Produkte mit mehr als 50 Formaldehyden unlöslich sind.

[3]) Infolge eines Druckfehlers steht in unserer Abhandlung in der Z. Kr. 70, S. 207 (1929) 10,4—10,5 statt 10^4—10^5.

Digitized by Google

Produkte. Ähnlich verläuft die Zersetzung sehr vieler organischer Substanzen. Aus Verbindungen mittleren Molekulargewichts erhält man flüchtige organische Verbindungen neben kohleähnlichen Verkrakungsprodukten, 3-dimensionale Makromoleküle, die infolge der starken Verkettung besonders stabil sind.

8. Der Krystallbau der Polyoxymethylene.

1. Bisher wurden nur krystallisierte Polyoxymethylene gefunden. Ein amorphes Produkt ist nicht bekannt. Ob also die Ketten in den Polyoxymethylenen lang oder kurz sind, ob sie einheitliche Größe haben oder ob ein Gemisch von Polymerhomologen vorliegt, es tritt immer Krystallisation ein und zwar dadurch, daß die Ketten sich parallel lagern und sich die Atome gittermäßig anordnen. Die gleiche Krystallisationsfähigkeit beobachtet man auch bei den Paraffinen.

2. Die *Bedingungen*, unter denen die verschiedenen Polyoxymethylenderivate krystallisieren, sind *prinzipiell verschieden.* Bei den einen sind die langen Moleküle, die den Krystall aufbauen, *in der Lösung oder in der Schmelze* bereits ausgebildet vorhanden. So krystallisieren die niedermolekularen Hydrate, Diacetate und Dimethyläther, ferner auch die höher molekularen Diacetate und Dimethyläther bis zu dem Durchschnittspolymerisationsgrad 50. Hier erfolgt die Krystallbildung also wie bei niedermolekularen, homöopolaren Verbindungen derart, daß Einzelmoleküle nur durch Krystallgitterkräfte gebunden werden.

Ganz anders verläuft die Bildung der Krystalle der unlöslichen Polyoxymethylenderivate; da hier die *Makromoleküle im Krystall gebildet werden*, betätigen sich bei der Einlagerung der Moleküle von monomerem Formaldehyd in der einen Richtung normale Covalenzgitterkräfte, nach den beiden anderen Richtungen dagegen Krystallgitterkräfte. Diese unlöslichen Polyoxymethylenderivate sind im Gegensatz zu den Gemischen von höhermolekularen Polyoxymethylendiacetaten und Dimethyläthern, die aus Lösung in sehr kleinen Kryställchen erhalten werden, in gut ausgebildeten

Digitized by Google

Krystallen zu gewinnen, die in der Arbeit von Auerbach und Barschall abgebildet sind.[1]) Diese Krystallausbildung kann man so verstehen, daß Molekülfäden, die den Krystall aufbauen, gleichartig wachsen. Moleküle, die über die Krystallfläche „hinausragen", werden dabei abgebaut. Die Frage, wie sich ein Krystall aus großen Molekülen aufbaut, wird gerade an diesem Beispiel von H. W. Kohlschütter eingehend studiert.

3. Im Bezug auf den *Bau der Krystalle* bestehen ebenfalls große Unterschiede zwischen den einzelnen Polyoxymethylenderivaten. Die niedermolekularen einheitlichen Polyoxymethylenderivate bilden Krystalle, die ein Molekülgitter wie andere organische Substanzen haben, sei es, daß sie aus Lösung oder Schmelze krystallisieren.[2])

Bei den gut ausgebildeten Krystallen der unlöslichen Polyoxymethylene sind die Moleküle ebenfalls gleich lang, bei der Annahme, daß die Ketten den ganzen Krystall durchziehen. Doch ist diese Annahme keineswegs sicher.

Bei einem Gemisch von Polymerhomologen ist die Ausbildung einheitlicher Krystalle immer mehr erschwert, je größer die Moleküle sind und je mehr verschiedene Einzelindividuen in einem solchen Gemisch vorliegen. Dies zeigt hauptsächlich die Untersuchung der Krystallisation der Polyoxymethylen-diacetate im 3. Abschnitt. Schmelzen von Polyoxymethylen-diacetaten und Dimethyläthern, die einen Durchschnitts-Polymerisationsgrad von 50 haben, in

---

[1]) Arbeiten des Kaiserl. Gesundheitsamtes Bd. XXVII, Heft 1 (1907).

[2]) Es wurde versucht, ob das 16-Polyoxymethylen-diacetat, das aus Lösung Krystalle mit einem Molekülgitter bildet, durch rasches Erstarren der Schmelze in Krystalliten mit einem Makromolekülgitter erhalten werden kann. Dann hätten sich die langen Moleküle lediglich parallel gelagert, ohne daß eine Schichtung am Ende der Moleküle eingetreten wäre. Eine derartig verschiedene Krystallisation ist aber bei diesen kurzen Ketten nicht möglich. Die krystallisierte Schmelze besteht nach Versuchen von J. Hertlein im Physikalischen Institut in Freiburg aus Krystallen, die genau so gebaut sind, wie die Krystalle aus Lösung, also im Röntgendiagramm Innenringe zeigen. Danach sind schon in der Schmelze die Moleküle weitgehend orientiert. Die Ordnung der Moleküle geht von der Oberfläche aus.

Digitized by Google

denen also ein Gemisch von etwa 50 Polymerhomologen vorliegt, krystallisieren beim Erstarren momentan zu einem faserigen Produkt. Dabei kann es nicht zur Ausbildung von Krystallen aus einheitlichen Molekülen kommen, sondern die schon im flüssigen Zustand parallelgelagerten Moleküle[1]) ordnen sich gittermäßig derart an, daß die Enden der ungleich langen Moleküle im Krystall unregelmäßig verteilt sind, und wie kleine Störungen im Gitter wirken.[2]) Für diese Art von Krystallen, die sich aus einem Gemisch von polymerhomologen Makromolekülen aufbauen, wurde die Bezeichnung *Krystallite* vorgeschlagen[3]), um dieselben von den Krystallen zu unterscheiden, die aus einheitlichen Molekülen aufgebaut sind.[4])

Läßt man solche Gemische von höhermolekularen polymerhomologen Polyoxymethylenderivaten aus Lösung krystallisieren, so scheiden sich dieselben gallertartig aus; diese Gallerte besteht aus sehr kleinen Krystallen bzw. Krystalliten. Wenn dabei große und kleine Moleküle sich in den Krystalliten zu Mischkrystallen zusammenlagern würden, dann wäre die Trennung eines solchen Gemisches in einheitliche Produkte nicht möglich. Aber bei dieser Krystallisation lagern sich Moleküle gleicher oder wenigstens ungefähr gleicher Größenordnung zusammen derart, daß sich aus der Lösung zuerst die größeren und schwerer löslichen Moleküle in Form von Kryställchen ausscheiden, dann die kleineren und leichter löslichen.

Die Ausscheidungen sehen wie Gallerten aus, weil die Kryställchen sehr klein sind und deshalb stark Lösungsmittel adsorbieren. Diese Adsorption von Lösungsmitteln

---

[1]) Eine Parallellagerung langer Moleküle in Flüssigkeiten ist auf Grund von Röntgenuntersuchungen anzunehmen. Vgl. Arbeiten von J. R. Katz, Stuart usw.

[2]) Vgl. Mie u. Hengstenberg, Ph. Ch. 126, 435 (1927).

[3]) Staudinger u. Signer, Z. Kr. 70, 193 (1929).

[4]) Diese kleinen krystallisierten Gebilde kann man entsprechend der Nägelischen Ausdrucksweise Micellen (das Micell) nennen, darf aber diese Micellen nicht mit Micellen (die Micelle) der Seifenlösung verwechseln, die ein anderes Bauprinzip haben. Da meistens dieser Begriff im Plural gebraucht wird, so entstehen Verwechslungen.

Digitized by Google

ist bei solchen Gemischen möglicherweise deshalb besonders stark, weil die Einzelkryställchen nicht aus ganz einheitlichen Molekülen aufgebaut sind und deshalb keine glatte Oberfläche haben. Die Trennung solcher Gemische von Polymerhomologen ist dadurch außerordentlich erschwert. Erst wenn man nach weitgehender Fraktionierung in den einzelnen Fraktionen Moleküle ziemlich einheitlicher Größenordnung hat, können sich größere Krystalle ausbilden, wobei die Substanzen pulveriges Aussehen annehmen und dann erst kann die Darstellung völlig einheitlicher Verbindungen erfolgen.

4. Besondere Schwierigkeiten ergeben sich bei der Beurteilung des Krystallbaues des α, β- und γ-Polyoxymethylens. Die Unterschiede von α- und β-Polyoxymethylen, die ziemlich ähnliche Reaktionen zeigen, beruhen eventl. auf Unterschieden in der Krystallausbildung. Die Kryställchen des α-Polyoxymethylens sind viel kleiner, als die des β.

Die Trennung des γ-Polyoxymethylens vom β-Produkt ist dagegen noch genauer zu untersuchen, denn es ist nicht möglich, daß aus einem fertigen Krystall Moleküle von Polyoxymethylen-dihydrat herausgelöst werden, falls derselbe aus einem Gemisch von Polyoxymethylen-dimethyläther und Polyoxymethylen-dihydraten besteht. Dies Gemisch des β- und γ-Produktes muß sich also aus Krystallen von β-Polyoxymethylen und γ-Polyoxymethylen zusammensetzen. Ebenso ist die Frage nach dem Aufbau der krystallisierten γ-Polyoxymethylene zu behandeln, da das Herauslösen von niedermolekularen Äthern aus dem unlöslichen Krystall nicht möglich ist und nur verständlich ist, wenn ein Gemisch von Krystallen vorliegt.

III. Über lösliche Polyoxymethylen-diacetate.

Von H. Staudinger und R. Signer[1]), mitbearbeitet von D. Russidis.[2])

1. Bildung der Polyoxymethylen-diacetate.

Die ersten Versuche über den Abbau der Polyoxymethylene (Paraformaldehyd) durch Säureanhydride stammen

[1]) Vgl. Dissert. Zürich 1927. [2]) Vgl. Dissert. Freiburg 1928.

Digitized by Google

von Descudé.[1]) Nach ihm tritt mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Chlorzink Reaktion unter Bildung von Mono- und Dioxymethylen-diacetat ein, auch wenn man 1 Mol Anhydrid auf 1 Mol Formaldehyd einwirken läßt.

M. Lüthy[2]) bestätigt dies und fand weiter, daß Chlorzink nicht nötig ist, sondern sogar schädlich ist, wenn man höhermolekulare Polyoxymethylen-diacetate herstellen will, da es diese unter Formaldehydabspaltung zersetzt. Wir fanden ferner, daß neben dem Mono- und Diacetat auch geringe Mengen von Trioxymethylen-diacetat entstehen und noch höhere Glieder der polymerhomologen Reihe, auch wenn man mehr als 1 Mol Anhydrid mit 1 Mol Formaldehyd in Reaktion bringt.

Höhermolekulare Polyoxymethylen-diacetate entstehen nach den Versuchen von M. Lüthy in viel besserer Ausbeute, wenn man 1 Mol Essigsäureanhydrid auf mehr als 1 Mol Formaldehyd in Gestalt der Polyoxymethylene in Reaktion bringt. Setzt man die Komponenten im Verhältnis 1:5 bei 170° um, dann erhält man ein Gemisch von flüssigen Polyoxymethylen-diacetaten mit 1 bis 5 Formaldehydgruppen, festen löslichen Diacetaten mit 7 bis 20 Formaldehydgruppen und endlich unlöslichen Produkten, die mehr als 20 Formaldehyd-Moleküle enthalten. Verwendet man weniger Essigsäureanhydrid als in dem angegebenen Verhältnis, so bilden sich mehr unlösliche Diacetate; mit mehr Essigsäureanhydrid dagegen mehr niedermolekulare flüssige Produkte.

Diese Bildung von Polyoxymethylen-diacetaten zeigt, daß sich viele Formaldehydgruppen zu einer langen Kette anreihen können; sie schienen uns ein Beweis dafür, daß in den Polyoxymethylenen sehr lange Ketten[3]) vorliegen und es schien die Auffassung widerlegt, daß in den Polyoxymethylenen kleine Individualgruppen vorhanden sind, die durch besondere Gitterkräfte zusammengehalten werden.

Gegen diese Beweisführung wurde von Vertretern letzterer Anschauung eingewandt, daß diese Polyoxymethylen-

---

[1]) A. ch. S. 502 (1903). [2]) Helv. 8, 41 (1925). [3]) B. 53, 1073 (1920).

Digitized by Google

diacetate nicht Abbauprodukte einer Polyoxymethylenkette darstellten, sondern daß dieselben durch Aufbau entstanden sein könnten, und daß man deshalb aus diesen Versuchen keine Rückschlüsse auf die Konstitution der Hochpolymeren ziehen könnte.[1])

Ein solcher Einwand hat scheinbar Berechtigung, denn erhitzt man Methylendiacetat mit Polyoxymethylenen im Verhältnis von 1:5 auf 170°[2]), so entsteht ebenfalls ein Gemisch von Polyoxymethylen-diacetaten. Man könnte sich also denken, daß Formaldehydmoleküle sich in das Polyoxymethylen-diacetat einschieben. Dies stimmt aber nicht, denn Methylendiacetat zersetzt sich bei höherer Temperatur in Essigsäureanhydrid und Formaldehyd[3]) und ersteres wirkt dann auf das Polyoxymethylen ein. Da aber die Zersetzung des Methylendiacetates langsam vor sich geht, so dauert hier die Umsetzung viel länger als mit Essigsäureanhydrid allein; es entstehen deshalb die höhermolekularen Polyoxymethylen-diacetate in schlechterer Ausbeute, als mit Essigsäureanhydrid.

Die formaldehydreicheren Diacetate mit 4 bis 20 Formaldehyden sind in geschmolzenem Zustand ziemlich unbeständig und zwar nimmt nach orientierenden Versuchen die Unbeständigkeit mit wachsender Molekülgröße zu. Dabei zerfallen die formaldehydreicheren Diacetate in leicht flüchtige formaldehydarme, und in ein unlösliches Polyoxymethylen.

Mit zunehmender Erhitzungsdauer verschwinden darum immer mehr gerade die interessanten Reaktionsprodukte mittlerer Molekülgröße.

Diese Beobachtungen zeigten dann den Weg, die Darstellung der Polyoxymethylen-diacetate mit 5 bis 20 Formaldehyden zu verbessern. Man darf Essigsäureanhydrid auf Polyoxymethylene nicht 30 Stunden, wie die frühere Angabe

---

[1]) Diskussionsbemerkungen bei einem Vortrag über „Polyoxymethylene, ein Modell der Cellulose" in München, April 1927. Ferner vgl. K. Hess, Chemie der Cellulose, Leipzig 1928, S. 578.

[2]) Vgl. Helv. 8, 50 (1925). [3]) Vgl. Dissertation D. Russidis.

Digitized by Google

lautete, bei 160—170° einwirken lassen, sondern möglichst kurz — nur eine halbe bis eine Stunde.

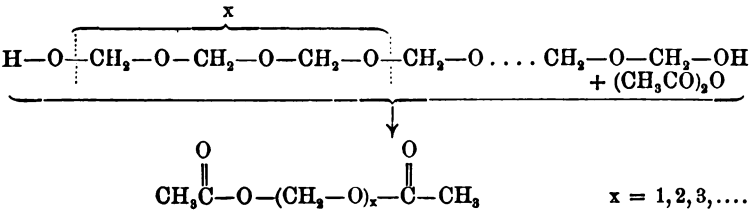
Diese Beobachtungen bestätigen die Auffassung, daß die Polyoxymethylen-diacetate Abbauprodukte einer längeren Kette sind, und daß sie nicht durch Aufbau entstehen.

Bei der Empfindlichkeit der höhermolekularen Polyoxymethylen-diacetate sollte man erwarten, daß diese in besserer Ausbeute bei tiefer Temperatur entstehen.

Bei Zimmertemperatur setzen sich jedoch die Polyoxymethylene mit Essigsäureanhydrid nicht um, bei 100° nur sehr langsam.[1])

Aus diesen Versuchen ergibt sich folgendes Bild über den Zerfall der Polyoxymethylenkette in der Hitze:

Die langen Ketten der Polyoxymethylene sind im Krystall durch Gitterkräfte gebunden und deshalb sind die an und für sich unbeständigen Moleküle stabil. Man muß also gerade bis zum Zersetzungspunkt, also dem Auflockerungspunkt des Gitters erhitzen, damit ein Verkraken, also eine Spaltung der langen Kette in kleinere Bruchstücke eintritt. Diese Spaltstücke verschiedener Länge, die an sich nicht existenzfähig sind, werden durch Essigsäureanhydrid in das Gemisch der beständigeren Diacetate verwandelt.



2. Beweis der Kettenkonstitution der Diacetate.

Bei der großen Bedeutung, die der polymerhomologen Reihe der löslichen Polyoxymethylen-diacetate für die Beurteilung der Konstitution der hochmolekularen unlöslichen Polyoxymethylene wie auch des Aufbaues der hochmole-

[1]) Nach Versuchen von O. Schweitzer, über die später berichtet wird.

Digitized by Google

kularen Stoffe überhaupt zukommt, wurde nochmals ihre Trennung und Reindarstellung vorgenommen, hauptsächlich um zu prüfen, ob reine Verbindungen herzustellen sind und ob denselben wirklich die früher angenommene Konstitution zukommt. Es wurden von D. Russidis[1]) zu diesem Zweck die flüssigen Produkte mit 1—5 Formaldehyden durch eine häufig wiederholte fraktionierte Destillation getrennt; die festen mit 8—20 Formaldehyden wurden von R. Signer[2]) durch sehr häufiges fraktioniertes Krystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln, wie Äther, Essigsäure, Methylester, Chloroform und Aceton isoliert.

Um die Zusammensetzung zu ermitteln, reicht bei diesen Verbindungen die Elementaranalyse nicht aus.

Dagegen läßt sie sich nach dem Spalten der Polyoxymethylen-diacetate mit Salzsäure durch Bestimmung des Formaldehydgehalts nach der von R. Signer verbesserten Romijnschen Methode[3]) und weiter durch Bestimmung des Acetatgehaltes sehr genau feststellen. Dadurch ergibt sich sofort die *Bestimmung der Molekülgröße auf chemischem Weg.*

Bei einer Reihe von Produkten wurden Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefrierpunkts- bzw. Siede-

Tabelle 1.

Schmelzpunkt	Proc. Aldehyd	Proc. Anhydrid	Anzahl CH_2O	Molgew. ber. a. d. Analyse	Molgew. ebullioskopisch bestimmt
32—34°	69,5	30,0	8	342	345
52—53,5°	73,8	25,8	10	402	385
73—75°	77,8	22,0	12	462	440
84—86°	80,3	19,3	14	522	500
90,5—92°	81,0	18,1	15	552	550
93—95°	82,3	17,2	16	582	570
98,5—99,5°	83,1	16,9	17	612	590
107—109°	84,2	14,9	19	672	665

[1]) Vgl. Dissertation Freiburg i. Br. 1928.

[2]) Vgl. Dissertation Zürich 1927.

[3]) Z. Anal. Chem. 36, 18 (1897). Die Arbeit von R. Signer erscheint gleichzeitig in Helv. Chim. Acta.

Digitized by Google

punktsmethode durchgeführt. Beide Bestimmungen führten auch bei den formaldehydreichsten Polyoxymethylen-diacetaten zum selben Ergebnis, so daß die Molekülgröße dieser Verbindungen sichergestellt ist.

Dies spricht für das Vorliegen wohldefinierter Verbindungen und entkräftet den Einwand, daß Adsorptionsverbindungen von Essigsäureanhydrid an Polyoxymethylene vorliegen. Diese Vermutung wurde früher von E. Ott ausgesprochen, nachdem er gefunden hatte, daß die löslichen Polyoxymethylen-diacetate Debye-Scherrerringe der gleichen Lage geben, wie die unlöslichen Polyoxymethylene.[1]) Um diesen Einwand endgültig zu widerlegen, wurden verschiedene Produkte öfter umkrystallisiert und keine Veränderung der Zusammensetzung gefunden. Schließlich wurde ein 16-Polyoxymethylen-diacetat aus heißem Wasser umkrystallisiert, wobei sich, wie folgende Angaben zeigen, die Zusammensetzung nicht ändert.

Tabelle 2.

	Vor dem Umkrystallisieren	Nach dem Umkrystallisieren
Schmelzpunkt	93—95°	94—95,5°
CH_2O-Gehalt.	82,2 Proc.	82,4 Proc.
$(CH_3CO)_2O$-Gehalt	17,2 Proc.	17,4 Proc.
Molgewicht	590	560

Durch die vorstehenden Untersuchungen ist noch nicht sicher bewiesen, daß in den Polyoxymethylen-diacetaten Formaldehydmoleküle durch normale Valenzen zu einer langen Kette vereinigt sind; es könnten auch Nebenvalenzverbindungen vorliegen. Deshalb wurde bei den flüssigen Produkten und weiter dem tiefschmelzenden Octooxymethylendiacetat die Molekularrefraktion bestimmt; die gefundenen Werte stimmen mit denen für die Kettenformel berechneten völlig überein.

[1]) Tatsächlich zeigen die löslichen Produkte innere Ringe, die den Moleküllängen entsprechen und die den unlöslichen fehlen.

Digitized by Google

Tabelle 3.

Anzahl CH_2O	$D_{24°}$	$n_D^{24°}$	Molekularrefraktion Gef.	Berechnet für $CH_3C(=O)-O(CH_2-O).nC(=O)CH_3$ normale Valenzformel	Berechnet für $CH_3C(=O)-O-C(=O).CH_3.n\,CH_2O$ Molekülverbindung
1	1,128	1,4025	28,53	28,59	29,16
2	1,158	1,4124	34,83	34,85	35,99
3	1,179	1,4186	41,08	41,11	42,82
4	1,195	1,4234	47,03	47,37	49,65
5	1,204	1,4259	53,63	53,63	56,48
	$D_{86°}$	$n_{36°}$			
8	1,216	1,4297	72,64	72,43	76,97

3. Sind die Polyoxymethylen-diacetate einheitliche Stoffe oder Gemische von Polymerhomologen?

Die Trennung von Gemischen von Polyoxymethylen-diacetaten ist schon früher von M. Lüthy soweit durchgeführt worden, daß er glaubte, fast alle Vertreter dieser Reihe mit 1—20 Formaldehyden in reinem oder in annähernd reinem Zustand isoliert zu haben. Dies nahm er an, weil die Schmelzpunkte bzw. die Siedepunkte mit steigendem Molekulargewicht fast regelmäßig stiegen. Eine Nachprüfung von R. Signer ergab aber, daß viele damals als einheitlich angesehene Produkte aus Gemischen bestanden, bei denen ein bestimmtes Glied mit dem nächstniederen und dem nächsthöheren Polymerhomologen vermischt war.

Die Höhe des Schmelzpunktes gibt dabei kein Kriterium zur Beurteilung der Reinheit ab, da Gemische zweier verschiedener Polyoxymethylen-diacetate keine Schmelzpunktsdepression ergeben, sondern einen unscharfen Schmelzpunkt zeigen, der zwischen den beiden Einzelpunkten liegt. Folgende Tabelle gibt die Resultate einiger Mischproben von isolierten Oxymethylen-diacetaten wieder.

R. Signer beobachtete, daß eine von M. Lüthy als einheitlich angesehene Substanz bei sorgfältigem Umkrystallisieren in Fraktionen von verschiedenem Schmelzpunkt und

Digitized by Google

Diacetat (CH_2O-Zahl)	Gemischt mit	Mischschmelzpunkt
17 (Schmelzp. 98,5—99,5°)	19 (Schmelzp. 107—109°)	101—105°
15 („ 90,5—92°)	17 („ 98,5—99,5°)	93—97°
15 („ „)	19 („ 107—109°)	93—103°

verschiedener Zusammensetzung zu zerlegen war. Der Schmelzpunkt solcher Gemische liegt ungefähr in der Mitte und auch die Analysenwerte ergeben Durchschnittsresultate, so daß z. B. ein 15-Diacetat vorgetäuscht werden kann, wenn ein Gemisch von z. B. 14-, 15-, 16-Diacetat vorliegt.

Drum war es notwendig, diese fraktionierte Krystallisation so lange fortzusetzen, bis völlig einheitliche Produkte erhalten wurden. Dies wird daran erkannt, daß die aus einer Lösung beim langsamen Abkühlen zuerst auskrystallisierenden Anteile den gleichen Schmelzpunkt und die gleiche Zusammensetzung haben, wie die zuletzt auskrystallisierenden. Die Reindarstellung ist noch dadurch erschwert, daß, wie später beschrieben wird, die höhermolekularen Diacetate in höhersiedenden Lösungsmitteln recht zersetzlich sind und unter Abscheidung von Polyoxymethylen zerfallen. So kommt man nur bei raschem und sorgfältigem Arbeiten mit indifferenten tiefsiedenden Lösungsmitteln zum gewünschten Ziel. Nur tritt bei diesen Lösungsmitteln der Umstand erschwerend in Erscheinung, daß sie die höheren Diacetate nur sehr wenig lösen, im Gegensatz zu hochsiedenden. Es sind etwa 150 Krystallisationen notwendig, um die Reindarstellung der festen Diacetate zu erreichen, während bei den flüssigen Produkten 40—50 mal fraktionierend destilliert werden mußte.

Daß dieses Ziel wirklich in den meisten Fällen erreicht worden ist, zeigen die Resultate der nachfolgenden röntgenometrischen Untersuchungen, die eine Bestätigung für das Vorliegen einheitlicher Substanzen liefern.

Es ist außerordentlich schwer, durch normale Methoden nachzuweisen, ob ein Gemisch von Substanzen vorliegt oder eine einheitliche Substanz, ob also der Wert für das Mole-

Digitized by Google

kulargewicht einen Durchschnittswert darstellt oder die Größe für eine einheitliche Substanz.[1])

4. Physikalische Eigenschaften der Polyoxymethylen-diacetate.

Wie bei homologen Verbindungen, so ändern sich auch bei den polymerhomologen Diacetaten die physikalischen Eigenschaften mit steigendem Molekulargewicht. Die näheren Daten sind aus der Tabelle 8 auf S. 195 zu entnehmen.

Ferner beobachtet man ein regelmäßiges Ansteigen des *Schmelzpunktes.* Bei Fettsäuren und vielen anderen homologen Reihen steigt der Schmelzpunkt nicht regelmäßig, sondern oszillierend an.

Schmelzpunktskurve der Polyoxymethylen-diacetate.[2])

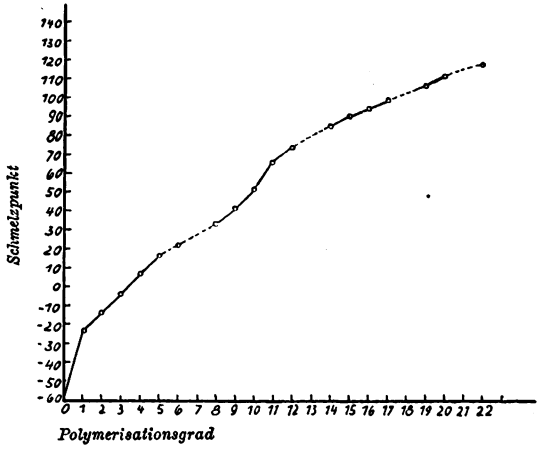


Fig. 1.

[1]) Der Begriff Durchschnittsmolekulargewicht wird von K. H. Meyer u. H. Mark, B. 61, 606 (1928), abgelehnt und dafür der Begriff Hauptvalenzketten eingeführt; dieser ist aber zum Interpretieren obiger Tatsachen ungenügend.

[2]) In der Schmelzpunktskurve liegt der Wert für das 12-Polyoxymethylen-diacetat zu hoch; dasselbe ist nicht rein, sondern mit dem 13-Diacetat gemischt; das zeigt auch die röntgenometrische Untersuchung.

Digitized by Google

Diese Änderungen der physikalischen Eigenschaften hängen mit der Zunahme der zwischenmolekularen Kräfte zusammen. Diese selbstverständliche Tatsache soll hier nochmals betont werden, weil man bei Polymeren lange Zeit besondere Kräfte, Assoziationskräfte zwischen kleinen Individualgruppen annahm und dadurch übersah, daß die physikalischen Eigenschaften der Hochpolymeren mit den zwischenmolekularen Kräften erklärt werden können.

Die *Zähigkeit* der flüssigen Oxymethylendiacetate nimmt mit steigendem Molekulargewicht zu, wie bei homologen Verbindungen; dieselbe wurde durch Bestimmung der Ausflußzeit in einem Ostwaldschen Viscosimeter gemessen.

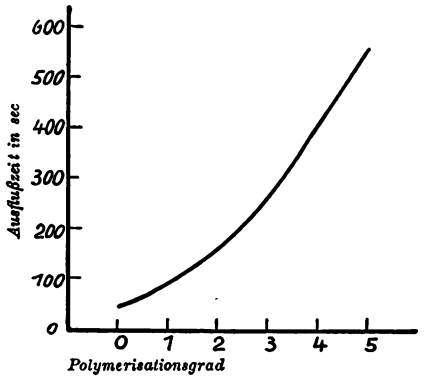


Fig. 2.

Um Aufschluß über die Assoziationsverhältnisse dieser flüssigen Polyoxymethylen-diacetate zu erhalten, wurde nach Kauffmann[1]) der Ausdruck $\frac{\eta}{M^2} \cdot 10^7$ berechnet. η bedeutet die aus der Ausflußzeit berechnete absolute Viscosität, M das Molekulargewicht. Das Ansteigen dieser Größe von einem Oxymethylen-diacetat zum andern weist nach Kauffmann auf zunehmende Assoziation mit wachsender Molekülgröße hin. Tatsächlich sind die einfachen Gesetze nicht gültig, wenn statt Kugelmolekülen Fadenmoleküle vorliegen.

---

[1]) Vgl. H. Kauffmann: Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution Stuttgart 1920, S. 203.

Digitized by Google

Tabelle 4.

Name	Ausflußzeit[1]) bei 20°	η[2])	$\frac{\eta}{M^2} \cdot 10^7$
Essigsäureanhydrid	42,1 sec.	0,0096	9,24
Methylendiacetat	97,5 „	0,0228	13,10
Dioxymethylendiacetat . .	157,0 „	0,0385	14,70
Trioxymethylendiacetat .	263,8 „	0,0672	18,25
Tetraoxymethylendiacetat	413,3 „	0,1048	21,26
Pentaoxymethylendiacetat	563,1 „	0,1438	22,65

Das spezifische Gewicht der Diacetate steigt, wie in anderen polymer homologen Reihen[3]), mit zunehmender Molekülgröße an. Die flüssigen haben dabei ein kleineres spezifisches Gewicht, als die krystallisierten: bei letzteren sind die langen Moleküle im Gitter dichter gepackt.

Tabelle 5.

n-CH_2O	1	2	3	4	5	8	9	15	17	19	∞
Gef. Spez. Gew.	1,128	1,158	1,179	1,195	1,204	1,350	1,353	1,364	1,370	1,390	1,465[4])
Temp.	24°					20°					
Aggregatzustand	flüssig					fest					

Aus dem gleichartigen Krystallbau der Diacetate, der im nächsten Abschnitt behandelt wird, ist verständlich, daß das spezifische Gewicht mit zunehmender Moleküllänge größer

[1]) Ausflußzeit von Wasser: 47,6 sec.

[2]) Zur Berechnung von η sind die Dichten, die für die Molekularrefraktion bei 24° bestimmt wurden, verwendet worden. Es wurde dabei die Annahme gemacht, daß das Verhältnis der Dichten in der Formel $\eta = \eta_w \cdot \frac{d_s\, t_s}{d_w\, t_w}$ bei 24° mit großer Annäherung dasselbe sei wie bei 20°. Dabei bedeuten $\eta = 0{,}01006$ d_s und d_w = die Dichten für Substanz und Wasser, t_s und t_w = Ausflußzeit für Substanz und Wasser.

[3]) Vgl. H. Staudinger u. F. Breusch, B. 62, 442 (1929); eine Untersuchung, die allerdings viel später ausgeführt wurde.

[4]) Spez. Gew. des Polyoxymethylen-diacetat-gemisches (bestimmt von W. Starck).

Digitized by Google

wird; die Materie wird dichter, da bei größeren Molekülen die Zahl der kleineren Atomabstände, die durch chemische Bindung veranlaßt wird, zunimmt; die Zahl der großen Abstände dagegen, die durch die zwischenmolekularen Kräfte verursacht werden, nimmt pro Volumeinheit ab.

5. Röntgenometrische Untersuchungen.[1])

Den endgültigen Beweis für den Bau der Polyoxymethylen-diacetate gaben die röntgenometrischen Untersuchungen von G. Mie und J. Hengstenberg. Sie zeigen, daß die verschiedenen Polyoxymethylen-diacetate mit 8 bis 19 Formaldehydgruppen das gleiche Bauprinzip haben. Sie krystallisieren in Molekülgittern. Die Moleküle sind lange Ketten, die sich im Krystall in Schichten parallel lagern. Eine ähnliche Anordnung von Molekülen ist von Müller und Shearer bei den Fettsäuren und Paraffinen gefunden worden.[2]) Solche Moleküle wurden in der früheren Abhandlung als Ketten- oder Fadenmoleküle bezeichnet. Daß die Formaldehydgruppen zu einer langen Kette in den Polyoxymethylen-diacetaten in dieser Weise angeordnet sind, ergibt sich daraus, daß die Abstände der C–O–C-Atome in der einen Richtung viel geringer sind, als in der anderen. In der ersten Richtung sind die Atome durch normale Co-Valenzen gebunden, in der andern stehen die Moleküle durch zwischenmolekulare Kräfte, Gitterkräfte, im Zusammenhang. Die chemische Bindung und die zwischenmolekularen Kräfte unterscheiden sich also charakteristisch in den Atomabständen.

Die Molekülläng̈en der verschiedenen Polyoxymethylendiacetate lassen sich bei einheitlichen Produkten aus Netzebenenabständen erkennen und bestimmen, ähnlich wie das Müller und Shearer bei den Fettsäuren gezeigt haben.

---

[1]) Vgl. Ph. Ch. 126, 425 (1927). Röntgenuntersuchungen über die Stuktur der Polymerisationsprodukte des Formaldehyds von J. Hengstenberg, W. 84, 245 (1927); J. Hengstenberg, Dissertation, Freiburg, 1927.

[2]) Soc. 123, 3156 (1923); vgl. G. Shearer, W. B. Savil, Soc. 127, 591 (1925); J. Trillat, C. r. 180, 1329 (1925).

Digitized by Google

Der Längenzuwachs für eine Formaldehydgruppe ist dabei von einem Glied zum nächsten der polymerhomologen Reihe 1,9 Å; er ist, wie folgende Tabelle zeigt, ziemlich regelmäßig.

Zieht man bei den verschiedenen Polyoxymethylen-diacetaten die Kettenlänge der Formaldehydgruppen von der Molekülläge ab, so ergeben sich für das Essigsäureanhydrid, das die Endvalenzen besetzt, Werte von 7,6—9,3 Å, im Durchschnitt 8,2 Å.

Tabelle 6.

Molekülläge der Oxymethylen-diacetate.

Zahl der CH_2O-Gruppen	4	5	8	9	10	12	14	15	16	17	19
Länge der Moleküle	14,6	16,9	23,7	25,2	27,2	32,1	34,6	36,8	38,5	40,4	43,7
Länge der CH_2O-Gruppen n·1,9 Å	7,6	9,5	15,2	17,1	19,0	22,8	26,6	28,5	30,4	32,3	36,1
Länge des Essigsäureanhydrides	7,0 [2])	7,4 [1])	8,5	8,1	8,2	9,3	8,0	8,3	8,1	8,1	7,6 [2])

Für die beiden Reste $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}—O—$ und $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}—$ dürfte eine Länge von 6 Å in Rechnung zu setzen sein, so daß für die Molekülzwischenräume etwa 2 Å bleiben, oder für die Abstände zwischen den Atomschwerpunkten etwa 4 Å, dieselbe Distanz wie zwischen den einzelnen Ketten.

Danach kann man sich eine genaue Vorstellung über die Anordnung der Atome in dem krystallisierten Polyoxymethylen-diacetat und über den Krystallaufbau machen. An dem Beispiel des Octooxymethylen-diacetates sei dies besonders wiedergegeben, vgl. Formel nächste Seite.[3])

Die Längenbestimmungen der Kette nach der röntgenometrischen Methode sind dabei sehr genau, wenn einheitliche Präparate vorliegen. Dadurch kann die Molekülgröße ge-

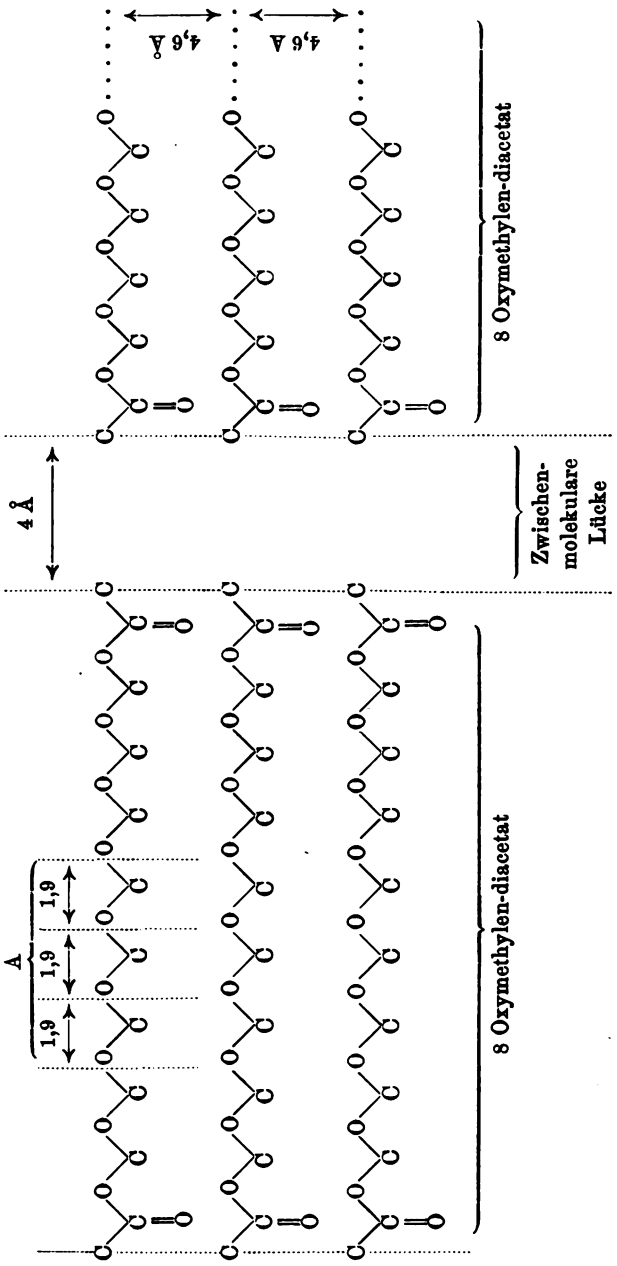
[1]) Abweichungen von allen Gitterdimensionen.

[2]) Wenig einheitlich, schwer zu reinigen.

[3]) Die Zeichnung ist nicht ganz genau, da die Atome nicht in einer ebenen Zickzacklinie angeordnet sind, sondern in einer Spirale.

Digitized by Google

Tabelle 7.



Digitized by Google

nauer bestimmt werden als nach chemischen und physikalischen Methoden und es sei auch hier nochmals angeführt[1]), daß ein Polyoxymethylen-diacetat, das nach der chemischen Untersuchung 16 Formaldehydgruppen enthalten sollte, auf Grund röntgenometrischer Messungen von J. Hengstenberg 17 Formaldehydgruppen hätte enthalten müssen. Eine genauere chemische Untersuchung bestätigte den Befund. Wahrscheinlich ist auch das 12-Polyoxymethylen-diacetat nicht ganz rein, da der Wert der röntgenometrischen Untersuchungen hier besonders stark abweicht, und es liegt hier eventuell das 13-Produkt vor, oder ein Gemisch von 12+13 Produkt.[2])

Es wurde ferner untersucht, ob das röntgenometrische Verhalten der niederen Polyoxymethylen-diacetate, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, sich dem der höheren anschließt. Über das Ergebnis dieser Untersuchungen teilt J. Hengstenberg, der dieselben im hiesigen physikalischen Institut ausgeführt hat, folgendes mit[3]):

„Bei den 8—9 Polyoxymethylen-diacetaten zeigt sich bereits eine zunehmende Komplikation des Gitters dadurch an, daß eine Reihe von Debye-Scherrerringen sich in mehrere aufspaltet.

Bei noch kleineren Polymerisationsgraden waren deshalb noch gröbere Abweichungen von dem angegebenen Gittertyp (Pseudotrigonal) zu erwarten. Von zwei der vorstehend beschriebenen Produkte, dem Tetraoxymethylen- und dem Pentaoxymethylen-diacetat wurden Pulverdiagramme aufgenommen. Erwartungsgemäß verschwindet auf diesen die Übereinstimmung mit den Diagrammen des hochpolymeren Formaldehyds, die für die höheren Diacetate charakteristisch ist in dem Maße, in dem das CH_2O-Gruppengerüst im Vergleich zu den Acetylresten kleiner wird. Der bei den Hochpolymeren stärkste Ring des Diagramms ist beim 4-CH_2O-Diacetat 3 fach, beim 5-CH_2O-Acetat 2 fach aufgespalten. Die Lage des weitesten Ringes ist beim 4- und 5-CH_2O-Diacetat die-

[1]) Ph. Ch. 126, 430 (1927).

[2]) Eine Nachprüfung konnte nicht mehr vorgenommen werden, da nicht genügend Material vorlag; eine Neudarstellung des Präparates hätte eine lange Arbeit erfordert. Für das 13-Oxymethylen-diacetat stimmt die Länge des Essigsäureanhydridrestes auch nicht, es ergeben sich 7,1 Å statt 8,2.

[3]) Herrn Dr. J. Hengstenberg möchten wir auch an dieser Stelle unseren wärmsten Dank aussprechen, ebenso dem Leiter des Institutes, Herrn Geheimrat Mie.

Digitized by Google

selbe. Der daraus berechnete seitliche Abstand der Moleküle ist um 0,21 Å größer als bei den höheren Diacetaten. In der vierten Spalte der Tabelle sind nun die Netzebenenabstände der 001-Flächen, die wir bei den höheren Diacetaten als Molekülläng en betrachteten, angegeben.

	mm	d/2	sin d/2	d	Index
Tetraoxymethylen-diacetat	7	2° 37′	0,0456	16,85	001
	14	5° 13′	0,0911	16,88	002
Pentaoxymethylen-diacetat	8,1	3° 1′	0,0526	14,6	001
	16,2	6° 2′	0,105	14,63	002

Diese lange Periode unterscheidet sich bei den beiden untersuchten Produkten um 2,2 Å statt 1,9 Å.

Außerdem zeigt sich, daß die Netzebenenabstände der 001-Flächen kleiner sind, als man bei der Gültigkeit der früher aufgestellten Beziehung erwarten sollte.

Ob diese Abweichung und die Vergrößerung der seitlichen Abstände auf eine Änderung der Gestalt des Moleküls oder nur auf eine schrägere Stellung gegen die Basisflächen hinweist, läßt sich nicht entscheiden."

6. Krystallisation der Diacetate.

Mit dem Bau der Polyoxymethylen-diacetate, der durch die röntgenometrischen Untersuchungen völlig aufgeklärt ist, hängt der Habitus dieser Stoffe auf das engste zusammen. Das Octooxymethylen-diacetat krystallisiert unter günstigen Bedingungen wie die Fettsäuren in Blättchen.[1]) Die Spaltebenen befinden sich am Ende der Moleküle. Die höheren Diacetate wurden bisher nur als Pulver erhalten.

Die Größe der Krystalle wurde von J. Hengstenberg[2]) und R. Signer[3]) untersucht mit dem Ergebnis, daß mit zunehmender Molekülgröße deren Dimensionen abnehmen (siehe Tabelle S. 188).

Je länger die Moleküle sind, die sich in einer Lösung befinden, desto kleiner sind die sich abscheidenden Krystalle, einmal infolge geringerer Beweglichkeit größerer Moleküle im Vergleich zu kleineren; ferner sind die Krystallkeime,

[1]) Vgl. Müller u. Shearer, Journ. Chem. Soc. **123**, 3156 (1923).

[2]) G. Mie u. J. Hengstenberg, Ph. Ch. **126**, 446 (1927); ferner J. Hengstenberg, W. **84**, 245 (1927).

[3]) Dissertation Zürich E. T. H. 1927.

Digitized by Google

Tabelle der Krystallgröße[1]) der einzelnen Diacetate.

Anzahl der CH_2O-Gruppen	8	9	10	12	14	17	19
Ungefähre Krystallgröße in μ	70	50	25	15	10	2	1
Anzahl der Moleküle im Krystall	$9 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{13}$	$5 \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{9}$

die durch Zusammenlagern von wenigen Molekülen entstehen, infolge der größeren Gitterkräfte um so beständiger, je größer die Moleküle sind. So entstehen zahlreichere, aber kleinere Krystalle, als wenn wenige Krystallkeime zu großen Krystallen heranwachsen können.

Noch viel deutlicher wird der Unterschied in der Krystallisationstendenz verschieden langer Moleküle, wenn man die Zahl der in den Krystallen vorhandenen Moleküle berechnet. Unter der einfachsten Annahme, daß die Krystalle kubische Teilchen sind, ist nach vorstehender Tabelle die Zahl der Moleküle im Krystall des 19-Diacetats ungefähr 10^6mal kleiner, als die Anzahl Moleküle im 8-Diacetat-Krystall.

Hat man ein Gemisch der verschiedenen Polyoxymethylen-diacetate in Lösung und läßt dieses krystallisieren, so ist es wahrscheinlich, daß nur Moleküle annähernd gleicher Länge zu einem Krystall zusammentreten, so daß nach der Krystallisation ein Gemisch von Krystallen verschiedener Größe vorhanden ist. Beim Abkühlen werden zuerst die großen Moleküle zu Krystallen zusammentreten und erst dann die kleineren. Denn sonst wäre es nicht möglich, Gemische der Polyoxymethylen-diacetate zu trennen.

Die Wachstumsbedingungen eines Krystalls sind in solchen Gemischen nicht so günstig, wie bei reinen Substanzen. Deshalb kommt es zur Ausscheidung immer kleinerer Krystalle, je mehr verschiedene Diacetatmoleküle in der Lösung vorliegen. Bei einer sehr großen Zahl von Diacetat-Komponenten bilden sich bei der Krystallisation aus Lösung Krystalle von Kolloiddimensionen mit der für solche Systeme charakteristischen Fähigkeit der Adsorption des Lösungsmittels. Man hat in diesem Fall den Eindruck der Ausscheidung einer kolloiden Substanz. Lösungsmittel und ausgeschiedene Substanz bilden eine nicht

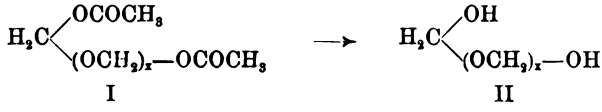
[1]) Diese Werte sollen an Krystallen, die aus verschiedenen Lösungsmitteln umkrystallisiert sind, nachkontrolliert werden. Ebenso ist noch die Krystallgröße von Produkten aus anderen polymerhomologen Reihen zu messen.

Digitized by Google

filtrierbare Gallerte. Je weiter das Diacetatgemisch in einheitliche Substanzen getrennt wird, um so pulveriger wird die Ausscheidung, da die Krystallgröße zunimmt.

7. Chemisches Verhalten der Polyoxymethylen-diacetate.

Die Polyoxymethylen-diacetate (I) sind als Ester der Dihydrate (II) aufzufassen:



I II

Sie werden also durch Säuren und durch Alkalien leicht zu II verseift. Die so entstehenden Polyoxymethylendihydrate (II), die verschiedene Kettenlänge haben müßten, sind in keinem Fall zu isolieren, da sie gegen diese Reagenzien außerordentlich empfindlich sind und sofort in monomeren Formaldehyd bzw. Formaldehydhydrat gespalten werden. Infolge der leichten Spaltbarkeit zeigen sie in Lösung die Reaktionen des monomeren Formaldehyds, nur mit dem Unterschied, daß sie langsamer als dieser reagieren; sie geben z. B. beim Erhitzen mit Nitrophenylhydrazin-chlorhydrat in wäßriger Lösung Nitrophenylhydrazon, ammoniakalische alkalische Silbernitratlösung wird durch sie reduziert, in Natriumsulfit lösen sie sich auf.

Wesentliche Unterschiede zeigen sich nur in der Beständigkeit beim Erhitzen. Die niederen Glieder, das Methylen-diacetat und Dioxymethylen-diacetat, sind relativ beständig und werden bei 200° in Formaldehyd und Essigsäureanhydrid gespalten.[1]) Bei höheren Gliedern nimmt mit zunehmender Molekülläge die Beständigkeit ab. Das Tetra- und Pentaacetat sind noch im Vakuum unzersetzt destillierbar, die höheren Diacetate zersetzen sich dagegen unter Formaldehydabspaltung, weil der Siedepunkt auch im Vakuum über dem Zersetzungspunkt liegt.

Daß mit zunehmender Molekülgröße die Beständigkeit der Acetate beim Erwärmen abnimmt, zeigt noch folgender Versuch: Ein 12- und 13-Diacetat ist noch nach 15-tägigem Erhitzen auf 100° unverändert,

[1]) Vgl. Dissertation von D. Russidis.

Digitized by Google

während sich das 16- und 19-Diacetat schon nach einigen Tagen unter Formaldehydabspaltung zersetzt. Dabei ist das 19-Diacetat auffallenderweise beständiger, als das 16-Diacetat; dies liegt daran, daß es bei 100° noch fest ist. Die in ein Krystallgitter eingelagerten langen Moleküle sind also stabiler, als die Moleküle im flüssigen Zustand. Um ein Bild zu gebrauchen, sind einzelne Glasfäden viel zerbrechlicher, als wenn die Glasfäden in ein Bündel zusammengefaßt sind.

In bezug auf die Beständigkeit treffen wir also in der polymerhomologen Reihe der Polyoxymethylen-diacetate ganz ähnliche Verhältnisse, wie bei den Paraffinkohlenwasserstoffen, natürlich mit dem Unterschied, daß letztere viel beständiger sind, als erstere. Aber auch bei den Paraffinkohlenwasserstoffen nimmt die Beständigkeit mit zunehmender Kettenlänge ab.

Beim Stehen in der Kälte sind reine Produkte, auch die höhermolekularen, haltbar und nach jahrelangem Stehen unverändert. Unreine Produkte zersetzen sich dagegen unter Ausscheidung von Polyoxymethylen. Diese Zersetzung wird, wie es scheint, durch Spuren von Säuren katalytisch beeinflußt, und ist bei der Reindarstellung der Präparate außerordentlich hinderlich.

Versuchsteil.

1. Isolierung der flüssigen Oxymethylen-diacetate

Durch Erhitzen von 900 g Paraformaldehyd und 612 g Essigsäureanhydrid (5 Mol Aldehyd zu 1 Mol Anhydrid) im Bombenrohr auf 160—170° während einer Stunde wurde ein Gemisch von nieder- und hochpolymeren Oxymethylendiacetaten gewonnen.[1])

Die flüssigen, niedermolekularen Anteile mit 1 bis etwa 7 CH_2O-Gruppen sind löslich in Petroläther und können durch langes Extrahieren ziemlich vollständig herausgelöst werden, während die höheren Produkte im Rückstand verbleiben. Die Löslichkeit in Petroläther nimmt allerdings von einem Diacetat zum anderen kontinuierlich ab, so daß

[1]) Vgl. Lüthy, Dissertation Zürich E.T.H. 1923, S. 57; H. Staudinger u. M. Lüthy, Helv. VIII, S. 65—70; ferner R. Signer, Dissertation Zürich E.T.H. 1927, S. 35.

Digitized by Google

im Extrakt auch geringe Mengen höherer Produkte vorhanden sind. Bei der langen Extraktionsdauer spaltet sich aus dem Diacetatgemisch etwas Formaldehyd ab, der sich im Kühler des Soxhletschen Apparates als polymeres Produkt niederschlägt.

Die extrahierten Diacetate wurden einer mehrfachen fraktionierten Destillation unterworfen, und zwar die niederen Glieder bei 15 mm, die höheren im Hochvakuum, was folgende Fraktionen ergab.

	Siedep. °	mm	Menge g	Besteht hauptsächlich aus
1	0	14	82	Essigsäure [1])
2	32—60	14	59	Essigsäure [1]) u. Monooxymethylen-diacetat
3	50—58	14	35	Monooxymethylen-diacetat
4	55—63	0,5	14	Mono- u. Dioxymethylen-diacetat
5	60—70	0,2	21	Di- u. Trioxymethylen-diacetat
6	65—74	0,5	19	Di-, Tri- u. Tetraoxymethylen-diacetat
7	97—115	0,2	19	Tetra- u. Pentaoxymethylen-diacetat
8 [2])	124—143	0,2	17	Penta- u. Hexaoxymethylen-diacetat

Jedes dieser Produkte wurde in vier weitere Fraktionen zerlegt und von diesen die Schmelzpunkte bestimmt, um daraus zu ersehen, ob schon reine Substanzen vorliegen. Die Mehrzahl der Fraktionen erstarrte glasig und zeigte ein großes Erweichungsintervall, einige erstarrten krystallin und schmolzen scharf. Nun wurden entsprechende Fraktionen vereinigt und weitere Destillationen bei 0,1 mm durchgeführt. Nach 40 Destillationen ergaben sich die fünf folgenden Fraktionen von annähernd konstantem Siedepunkt.

Siedepunkt bei 0,1 mm °	Gewicht g	Name
39—40	50	Monooxymethylen-diacetat
60—62	10	Dioxymethylen-diacetat
84	7	Trioxymethylen-diacetat
102—104	4	Tetraoxymethylen-diacetat
124—126	1,5	Pentaoxymethylen-diacetat

[1]) Die Essigsäure bildet sich aus dem Wasser des Paraformaldehyds durch die Umsetzung mit Essigsäureanhydrid.

[2]) Die Fraktion vom Siedep. 124—143° hatte bis zur weiteren Destillation einige Wochen gestanden, wobei sie sich unter Abspaltung von Essigsäure und unlöslichem Polyoxymethylen zersetzte.

Digitized by Google

Die Mengen der einzelnen Diacetate nehmen, wie man aus der Tabelle sieht, mit zunehmendem Formaldehydgehalt ab. Dies liegt zum Teil daran, daß die höheren Produkte häufiger fraktioniert werden müssen bis zur vollständigen Isolierung und daher größere Verluste erleiden. Anderenteils nimmt auch die Beständigkeit mit zunehmender Molekülgröße ab, so daß durch Zersetzung während der Destillation von den höheren Produkten ziemlich viel verloren geht.[1])

2. Isolierung der festen Oxymethylen-diacetate.

Aus 480 g des Diacetatgemisches wurden mit Petroläther erst die flüssigen Produkte extrahiert. Dann folgte eine mehrfache Extraktion mit Äther und Chloroform, wobei insgesamt folgende Fraktionen erhalten wurden.

Extrahiert mit	Schmelzpunkt °	Enthält Prod. mit n-CH_2O	Menge in g	Menge in % der 480 g
Petroläther	flüssig	0—4	27,0	5,6
	„	0—5	103,0	21,4
Äther	„	2—6	74	15,4
	37—47	6—10	39	8,1
	63—72	9—14	13,0	2,7
Chloroform	64—76	10—15	6,1	1,3
	65—77	11—16	3,0	0,6
	75—85	12—17	8,2	1,7
	94—99	14—18	13,2	2,8
	104—110	17—23	12,0	2,5
Rückstand	150—170	über 25	145	30,2
		Summe	443,5	92,3
		Verluste	36,5	7,7

Durch fraktionierte[2]) Krystallisation wurden alle diese Substanzen weiter zerlegt; es wurden dabei nur tiefsiedende Lösungsmittel wie Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Äther, Aceton, Methylacetat, Äthyl-

[1]) Über die Einzelheiten der Destillation, die keine prinzipiell neuen Gesichtspunkte ergab, vgl. Dissert. Russidis, Freiburg i. Br., 1928.

[2]) Näheres über die Fraktionierung vgl. Dissertation Signer, Zürich E.T.H. 1927, S. 40 u. fl.

Digitized by Google

acetat, Chloroform usw. verwendet, die ohne Erhitzung im Vakuum vollständig entfernt werden konnten. Jede der obigen Substanzen wurde folgendermaßen zerlegt:

Sie wurde mit so viel eines geeigneten Lösungsmittels aufgekocht, daß etwa $^2/_3$ in Lösung gingen und heiß filtriert; der sich beim Abkühlen ausscheidende Teil wurde wieder filtriert, und endlich das Lösungsmittel in mehreren Portionen abgedampft, wobei die ausfallende Substanz jeweils abgenutscht wurde. Es zeigte sich dabei, daß bei den ersten Operationen aus einer Substanz Fraktionen erhalten wurden mit wesentlich höher und tiefer liegendem Schmelzpunkt, während nach mehrfachem Krystallisieren die Schmelzpunkte der Fraktionen näher beisammen lagen und sich zuletzt überhaupt nicht mehr unterschieden.

Dieser Reindarstellung parallel verlief eine Änderung im Aussehen der ausfallenden Produkte: Gemische schieden sich aus Lösungen voluminös ab (oft erstarrte die ganze Lösung zu einer Gallerte); je reiner die Substanzen waren, um so dichter, krystalliner fielen sie aus.

3. Isolierung des 11-Oxymethylen-diacetates.

Zuerst wurden zwei mit Äther extrahierte Substanzen zerlegt. Erstens:

5,7 g, Schmelzp. 44—50° wurden mit 300 ccm Äther aufgekocht, ungelöst blieben	0,6 g	Schmelzp. über 130°
G. 200 ccm Äther wurden abgedampft, dabei fielen aus	1,1 g	Schmelzp. 65—68°
A. 80 ccm Äther wurden abgedampft, dabei fielen aus	0,9 g	Schmelzp. 54—58°
15 ccm Äther wurden abgedampft, es schieden sich ab	1,1 g	Schmelzp. 31—38°
Nachdem der Rest des Äthers abgedunstet wurde, blieben zurück . . .	0,7 g	Schmelzp. flüssig

Zweitens:

21 g, Schmelzp. 42—52° wurden mit 750 ccm Äther aufgekocht, ungelöst blieben	4,4 g	Schmelzp. über 130°
B. Beim Erkalten fielen aus	4,2 g	Schmelzp. 59—64°
C. Nach dem Abdampfen von 250 ccm Äther fielen aus	1,9 g	Schmelzp. 57—61°
Nachdem 200 ccm Äther abgedampft wurden, fielen aus	0,6 g	Schmelzp. 48—53°
Nach dem Abdampfen des Restes an Lösungsmittel fielen aus	6,7 g	Schmelzp. flüssig

Zu den Substanzen A, B und C kamen zwei weitere, D und E, die ebenfalls mit Äther aus dem Diacetatgemisch extrahiert worden waren.

Digitized by Google

A.	0,9 g	Schmelzp. 54—58°
C.	1,9 g	Schmelzp. 57—61°
B.	4,2 g	Schmelzp. 59—64°
D.	0,4 g	Schmelzp. 57—62°
E.	0,3 g	Schmelzp. 59—64°

Die entstehenden 7,9 g wurden zerlegt.

F. 7,9 g, Schmelzp. 56—62° wurden mit 200 ccm Äther aufgekocht, ungelöst blieben	3,8 g	Schmelzp. 64—69°
Aus der heißen Lösung fielen beim Erkalten aus	2,0 g	Schmelzp. 59—64°
Nach dem Abdunsten von 170 ccm Äther fielen aus	0,4 g	Schmelzp. 55—58°
Durch Zugabe von 20 ccm Petroläther fielen aus	0,3 g	Schmelzp. 43—47°
Nach dem Abdampfen der Lösungsmittel blieben zurück	0,4 g	Schmelzp. flüssig

Die 3,8 g (F.) wurden vereinigt mit dem Produkt 1,1 g (G.), hierauf folgte eine weitere Fraktionierung der 4,9 g aus Äther.

F. + G. 4,9 g, Schmelzp. 64—69° wurden mit 200 ccm Äther aufgekocht, ungelöst blieben	2,2 g	Schmelzp. 71—75°
Es fielen aus	1,5 g	Schmelzp. 65,5—67°
Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels blieben zurück	0,6 g	Schmelzp. 52—58°

Das Produkt mit dem Schmelzp. 65,5—67° wurde noch dreimal aus Äther und Chloroform umkrystallisiert, wobei es den Schmelzpunkt nicht veränderte (s. Tab. 8 u. 9).

Versuche über das chemische Verhalten der Diacetate.

1. Beständigkeit. Die reinen Oxymethylen-diacetate mit 8—20 CH_2-Gruppen sind unbegrenzt haltbar. Von allen Präparaten wurden 6 Monate nach der Herstellung die Schmelzpunkte bestimmt und es zeigte sich, daß diese unverändert waren. Ferner hatten die Produkte dieselbe Löslichkeit. Die Schmelzpunkte wurden von einigen Diacetaten nach 3 Jahren nochmals festgestellt.

2. Verhalten der Diacetate beim Erhitzen auf 100°.

Folgende Diacetate wurden in zugeschmolzenen Schmelzpunktsröhrchen längere Zeit auf 100° im siedenden Wasserbad erhitzt und von Zeit zu Zeit deren Schmelzpunkte bestimmt. Die folgende Tabelle (S. 196 unten) zeigt die Veränderung der Schmelzpunkte.

Digitized by Google

Produkt	Schmelzp. °	Siedep. 0,1 mm °	$D_{24°}$	$n^{D}_{24°}$	Molrefraktion gef.	Molrefraktion ber.	Viscosität Wasser = 1	Molekülläge im Krystall in Å.[1]	Aussehen	Löslichkeit	Durchschnittl. Krystallgröße in μ
Mono-	− 23	39—40	1,128	1,4025	28,53	28,59	2,04	—	farblose Flüssigkeiten	mischbar mit Alkohol	—
Di-	− 13	60—62	1,158	1,4124	34,83	34,85	3,30	—		mischbar mit Äther	—
Tri-	− 3	84	1,179	1,4185	41,08	41,11	5,55	—		desgl.	—
Tetra-	7	102—104	1,195	1,4233	47,33	47,37	8,68	14,6		mischbar mit Aceton	—
Penta-	17	124—126	1,204	1,4258	53,60	53,63	11,8	16,9		löslich in Äther, Aceton	—
Hexa-/Hepta-[2]	etwa 15	180—190	—	—	—	—	—	—		desgl.	—
Octo-	32—34	—	1,216[3]	1,4297[3]	72,64	72,43	—	23,7	paraffinartig	desgl.	70
Nono-	40—43	—	1,353[4]	—	—	—	—	25,2	weiße, mikrokrystalline Pulver	lösl. in Aceton, Chloroform	50
Deka-	52—53,5	—	—	—	—	—	—	27,2		desgl.	25
Undeka-	65,5—67	—	—	—	—	—	—	—		Äther: 0,5 g[5]	—
Dodeka-	73—75	—	—	—	—	—	—	32,1		Aceton: 2,0 g	15
Tetradeka-	84—86	—	—	—	—	—	—	34,6		Aceton: 1,5 g	10
Pentadeka-	90,5—92	—	1,364[4]	—	—	—	—	36,8		Aceton: 1,0 g	—
Hexadeka-	93—95	—	—	—	—	—	—	38,5		Aceton: 0,8 g	—
Heptadeka-	98,5—99,5	—	1,370[4]	—	—	—	—	40,4		Aceton: 0,6 g	2
Nonodeka-	107—109	—	1,390[4]	—	—	—	—	43,7		Aceton: 0,4 g	1
Eikosi-	111—112	—	—	—	—	—	—	—		Methylacetat: 0,2 g	< 1
Dieikosi-	116—118	—	—	—	—	—	—	—		Methylacetat: 0,1 g	—

Kontinuierliche Abnahme der Löslichkeit in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton usw.

[1]) Vgl. Phys. Chem. **126**, 425—448 (1927); W. **84**, 245—278 (1927).

[2]) Diese beiden Diacetate bieten bei der Reindarstellung besondere Schwierigkeiten, denn ihre Siedepunkte liegen so hoch, daß auch im Hochvakuum Zersetzung unter Formaldehydabspaltung eintritt. Andererseits macht auch die Krystallisation zufolge der tiefliegenden Schmelzpunkte Schwierigkeiten.

[3]) Bei 36° bestimmt.

[4]) Bei 15° bestimmt.

[5]) Die Löslichkeitsangaben beziehen sich auf 100 ccm Lösungsmittel bei Zimmertemperatur.

Digitized by Google

Tabelle
Zusammensetzung und Molekulargewicht

Produkt	Zusammensetzung				
	Substanz	$^n/_{10}$-Jod	CH_2O		$^n/_{10}$-$Ba(OH)_2$
			gef.	ber.	
	g	ccm	%	%	ccm
Mono-	0,3232; 0,3586	49,31; 54,82	22,9; 22,9	22,7	48,85; 54,25
Di-	0,2468; 0,3538	61,08; 87,48	37,1; 37,1	37,0	30,43; 43,65
Tri-	0,3018; 0,3233	94,08; 100,9	46,8; 46,8	46,9	31,39; 33,61
Tetra-	0,2832; 0,2511	101,8; 89,59	53,8; 53,6	54,1	25,47; 22,60
Penta-	0,2172; 0,2321	86,1; 91,93	59,4; 59,4	59,5	17,22; 18,42
Octo-	0,4809	222,4	69,5	70,2	28,29
Nono-	0,3721	179,2	72,3	72,6	19,92
Deka-	0,3402	167,4	73,8	74,6	17,22
Undeka-	0,2702	137,8	76,6	76,4	12,25
Dodeka-	0,4021	208,3	77,8	77,9	17,34
Tetradeka-	0,3359	179,6	80,3	80,4	12,70
Pentadeka-	0,3252	175,1	81,0	81,5	11,54
Hexadeka-	0,3154	172,9	82,3	82,5	10,63
Heptadeka-	0,2748	152,2	83,1	83,3	9,13
Nonodeka-	0,3309	185,6	84,2	84,8	9,66
Eikosi-	0,2591	146,9	85,2	85,5	7,34
Dieikosi-	0,3285	187,9	85,9	86,6	8,41

Schmelzp. nach folgenden Zeiten	Produkte			
	12 CH_2O	14 CH_2O	17 CH_2O	19 CH_2O
Am Anfang	73—75°	84—86°	98,5—99,5°	107—109°
2 Tage	76—78	85—86	99—100	109—111
4 „	76—77	85—86	99—110	109—110
6 „	76—78	85—86	*Beginn der Zers.* 99—115°	108—110
10 „	76—78	85—86	95—118	107—109
14 „	75—77	85—86	95—120	*Beginn der Zers.* 105—122°
50 „	75—77	85—86	über 140° unter Entpolymerisat.	über 140° unter Entpolymerisat.

Zu beachten ist hier die im theoretischen Teil besprochene größere Beständigkeit des festen 19-Diacetates

Digitized by Google

...er Oxymethylen-diacetate.

$(CH_3CO)_2O$		Molekulargewicht				
		Substanz	Lösungsmittel[1]	Δt	Molgewicht	
gef. %	ber. %	g	g	°	ber. aus Depression	ber. aus Analyse
77,1; 77,2	77,3	0,1703	17,52	0,380	131	132
62,9; 62,9	63,0	0,2682	17,52	0,481	162	162
53,1; 53,1	53,1	0,2933	17,52	0,450	189	192
45,9; 45,9	45,9	0,3699	17,52	0,496	216	222
40,4; 40,4	40,5	0,1506	17,52	0,175	248	252
30,0	29,8	0,1541	19,11	0,056	345	342
27,3	27,4	—	—	—	—	372
25,8	25,4	0,2190	19,18	0,071	385	402
23,1	23,6	—	—	—	—	432
22,0	22,1	0,2401	18,69	0,070	440	462
19,3	19,6	0,2692; 0,2209	18,50; 18,50	0,070; 0,059	500; 485	522
18,1	18,5	0,2581; 0,2220	25,41; 18,14	0,046; 0,053	530; 555	552
17,2	17,5	0,2179	18,69	0,049	570	582
16,9	16,7	0,0971	24,61	0,016	590	612
14,9	15,2	0,1124	18,45	0,022	665	672
14,5	14,5	—	—	—	—	702
13,1	13,4	—	—	—	—	732

gegenüber dem 16-Diacetat, das bei der Versuchstemperatur von 100° geschmolzen war.

Bei der Zersetzung gehen die Diacetate in unlösliches Polyoxymethylen über.

3. Zersetzung der Diacetate beim Stehen.

Unreine Diacetate zersetzen sich unter Bildung von *Polyoxymethylen*. Diese Zersetzung tritt häufig spontan ein und man kann sie daran beobachten, daß Präparate, die lange Zeit löslich waren, plötzlich unlöslich werden.

Da diese Zersetzung nie bei reinen Produkten beobachtet wurde, so nehmen wir an, daß sie durch Verunreinigungen, event. auch durch Einwirkung von Luftfeuchtigkeit verursacht ist.

[1]) Die ersten fünf Diacetate wurden in Benzol nach der Gefriermethode bestimmt, die folgenden in Methylenchlorid nach der Siedemethode. (Ebullioskopische Konstante des Methylenchlorid: 24,0).

Digitized by Google

Auffallend war diese Zersetzung beim Stehen eines Gemisches der flüssigen Diacetate mit 5 bis etwa 7 CH_2O-Gruppen am Licht. Im Laufe von einigen Wochen hatte sich, event. durch Einwirkung von Luftfeuchtigkeit unlösliches Polyoxymethylen abgeschieden, und bei der Destillation des noch flüssigen Anteils konnte Essigsäure nachgewiesen werden. Das 6- und 7-Oxymethylendiacetat hatten sich also unter Bildung von Essigsäure (event. aus abgespaltenem Essigsäureanhydrid und Luftfeuchtigkeit entstanden) und einem fast 100-proc. Polyoxymethylen[1]) zersetzt.

4. Verhalten in Lösungsmitteln. Die löslichen Diacetate können in tiefsiedenden Lösungsmitteln (Siedepunkt bis 80°) längere Zeit gelöst bleiben, und sogar kurze Zeit aufgekocht werden, ohne daß sie sich zersetzen. In höher siedenden Lösungsmitteln, Pyridin, Toluol, Xylol usw. tritt beim Erhitzen auf den Siedepunkt rasch Formaldehydabspaltung ein, die sich durch den Geruch zu erkennen gibt.

5. Verhalten gegen Reagenzien auf monomeren Formaldehyd.

Paranitrophenylhydrazin-hydrochlorid in wäßriger Lösung bildet mit dem 14-Oxymethylen-diacetat beim Kochen in 2—3 Minuten gelbe Krystalle des Hydrazons, während mit wäßriger Formaldehydlösung die Hydrazonbildung augenblicklich eintritt.

Ammoniakalische Silberlösung. In der Kälte: Das 14-Oxymethylendiacetat bleibt nach 12 Stunden noch weiß, während beim Paraformaldehyd schon nach 5 Minuten Silberausscheidung eintritt. Bei einer Formaldehydlösung tritt nach einigen Sekunden Reaktion ein.

In der Siedehitze: Beim 14-Oxymethylen-diacetat tritt langsam Schwarzfärbung ein, beim Paraformaldehyd augenblicklich.

Mit alkalisch-ammoniakalischer Silberlösung in der Kälte. Bei dem 14-Oxymethylen-diacetat tritt sofortige Schwärzung ein, während γ-Polyoxymethylen wie die niedermolekularen Äther nicht angegriffen wird.

IV. Über die unlöslichen Polyoxymethylen-diacetate.

Von H. Staudinger und R. Signer.[2])

Höhermolekulare Polyoxymethylendiacetate erhält man bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Polyoxymethylen-dihydrate im Verhältnis 1 : 5 in einer Ausbeute von 30 Proc., wenn die löslichen niedermolekularen Diacetate durch Extraktion mit tiefsiedenden Lösungsmitteln entfernt

[1]) Zu einer genauen Untersuchung dieses Polyoxymethylens reichte die Substanz nicht aus. Sein Formaldehydgehalt betrug in 2 Bestimmungen 99,8 und 99,9 Proc.

[2]) Vgl. R. Signer, Dissertation Zürich 1927.

Digitized by Google

werden. Nach der Analyse enthalten sie etwa 93 Proc. Formaldehyd neben etwa 7 Proc. Essigsäureanhydrid. Die Zusammensetzung der einzelnen Produkte ist dabei je nach der Darstellung etwas wechselnd. Dieses Essigsäureanhydrid ist nicht etwa an das *hochmolekulare unlösliche Produkt adsorbiert* — was man annehmen müßte, wenn man z. B. die van Bemmelenschen Ansichten über die Bindungsart des Wassers in der kolloiden Kieselsäure hierauf übertragen wollte[1]) —; das Essigsäureanhydrid ist vielmehr chemisch gebunden und so liegt in dem unlöslichen Produkt ein Gemisch von höhermolekularen Polyoxymethylen-diacetaten vor. Durch Auskochen mit höhersiedenden Lösungsmitteln, z. B. mit Xylol, können daraus noch formaldehydreichere, lösliche Produkte gewonnen werden, aber deren Isolierung und Reindarstellung wurde nicht mehr durchgeführt, da diese Produkte sehr zersetzlich sind, so daß sie beim Umkrystallisieren aus Xylol schon teilweise zerfallen.

Aus dem Essigsäureanhydridgehalt kann man auf das Durchschnittsmolekulargewicht dieser unlöslichen Diacetate schließen, genau so wie man bei löslichen einheitlichen Diacetaten durch Bestimmung des Essigsäureanhydridgehaltes das Molekulargewicht auf chemischem Wege bestimmen kann. Ein Essigsäureanhydridgehalt von 7 Proc. entspricht ungefähr einem Polyoxymethylen-diacetat mit 45 Formaldehyden in der Kette. In diesem Diacetatgemisch sind die Produkte, die weniger als 22 Formaldehyde enthalten, entfernt. Es enthält also Diacetate, die zwischen 23 und 45 Formaldehyden in der Kette haben, aber auch noch formaldehydreichere, also Produkte, die bis etwa 70 Formaldehyde enthalten; denn sonst wäre der geringe Essigsäureanhydridgehalt nicht erklärlich. Dieses unlösliche Polyoxymethylendiacetat besteht also aus einem Gemisch von mindestens 50 Polymerhomologen, von dem 23-Polyoxymethylen-diacetat bis zum 70-Polyoxymethylen-diacetat.

Das Produkt zersetzt sich bei 145°. Das 22-Polyoxymethylen-diacetat schmilzt bei 116—118° und löst sich

[1]) Vgl. S. 242 die Bindungsart des Wassers an den Polyoxymethylen-hydraten.

Digitized by Google

in heißem Xylol relativ leicht; also auch der Vergleich der physikalischen Eigenschaften des unlöslichen Produktes mit denen des höchsten Gliedes der polymerhomologen Reihe, dessen Molekulargewicht noch bestimmt werden konnte, weist auf ein viel höheres Durchschnittsmolekulargewicht, als es letzteres hat, hin.

Endlich führt auch ein Vergleich des spezifischen Gewichtes des hochmolekularen Diacetatgemisches mit dem der niederen Diacetate zu demselben Ergebnis, vgl. Tabelle 5 S. 182.

Diese Beweisführung gilt allerdings nur, wenn das unlösliche Diacetat aus einem Gemisch von Polymerhomologen besteht. Es wäre nun möglich, daß das unlösliche Produkt ein Gemisch von unveränderten sehr hochmolekularen Polyoxymethylen-dihydraten und relativ niedermolekularen Diacetaten vom Durchschnittspolymerisationsgrad 22—30 darstellt. Auch ein solches Gemisch könnte natürlich den relativ geringen Acetatgehalt aufweisen, aber man könnte in diesem Falle aus dem Acetatgehalt nicht auf die Durchschnittsmolekülgröße schließen.

Um zu prüfen, ob das unlösliche Produkt aus einem Gemisch einheitlich gebauter polymerhomologer Diacetate besteht, wurde deshalb mit Wasser ausgekocht bis ungefähr die Hälfte des Produktes gelöst war. Polyoxymethylendihydrate und Polyoxymethylen-hydrat-acetate werden durch heißes Wasser viel leichter zerstört und so gelöst, als die Polyoxymethylen-diacetate, wie eine kürzlich von O. Schweitzer nochmals durchgeführte Untersuchung zeigte.

Beim Auskochen mit Wasser hätten also die beiden ersten Produkte rascher in Lösung gehen müssen. Im Rückstand hätten sich die unlöslichen Diacetate angereichert und sie hätten einen höheren Essigsäureanhydridgehalt aufweisen müssen, als das ursprüngliche Produkt. Die Zusammensetzung des Rückstandes ist aber dieselbe, wie die des ursprünglichen Gemisches und damit ist nachgewiesen, daß einheitlich gebaute polymerhomologe Produkte vorliegen. Somit sind auch die oben gezogenen Schlüsse auf die Durchschnittskettenlänge richtig.

Digitized by Google

Bei diesem Polyoxymethylen-diacetatgemisch wurde der Abbau der Formaldehydketten beim Erhitzen auf höhere Temperatur studiert. Beim Kochen mit Xylol tritt Lösung unter Formaldehydabspaltung ein. Aus der Xylollösung fällt ein Polyoxymethylen-diacetat aus, das bei 135—140° sintert und einen Polymerisationsgrad von 30 hat. Beim Erhitzen auf 200° tritt starke Formaldehydabspaltung ein; es bildet sich ein Diacetatgemisch vom Durchschnittspolymerisationsgrad 26. Beim Erhitzen wird also nur monomerer Formaldehyd, aber kein Essigsäureanhydrid abgespalten. Die Verkrakung findet also derart statt, daß aus den langen Ketten kürzere entstehen.

Bei noch höherem Erhitzen auf 280° spaltet sich, wie schon von M. Lüthy[1]) beobachtet wurde, *Tetraoxymethylen* neben viel monomerem Formaldehyd aus dem Polyoxymethylen-diacetat ab. Im Kolben bleibt dabei noch ein Rückstand, dessen Analyse zeigt, daß die Substanz nicht mehr aus reinem Polyoxymethylen-diacetatgemisch besteht; bei der hohen Temperatur hat sich, wie später beim δ-Polyoxymethylen noch genauer beschrieben wird, eine teilweise Umlagerung der Polyoxymethylengruppierung in eine Kohlenhydratgruppierung vollzogen.

Die Bildung des Tetraoxymethylen bleibt auf Grund der bisherigen Versuche unerklärlich. Sie findet nur beim Zersetzen der Polyoxymethylen-diacetate statt, nicht aber bei der von Polyoxymethylenen, die nur mit Essigsäure angefeuchtet sind. Sie ist also nicht etwa ein katalytischer Prozeß. Auch bei den niedermolekularen Polyoxymethylen-diacetaten war nie eine Zersetzung unter Bildung von Tetraoxymethylen zu beobachten; deshalb müssen wir annehmen, daß die Tetraoxymethylenbildung in dem im einzelnen unbekannten Bau der höhermolekularen Polyoxymethylen-diacetate begründet ist.

Versuchsteil.

1. Darstellung der unlöslichen Polyoxymethylen-diacetate.

Wie im 2. Teil beschrieben, wird durch 1 stündiges Erhitzen von 5 Molen Formaldehyd in Form von Paraformaldehyd oder α-Polyoxymethylen mit 1 Mol Essigsäureanhydrid auf 160—170° ein Gemisch

[1]) H. Staudinger u. M. Lüthy, Helv. 8, 65 (1924).

Digitized by Google

von Diacetaten hergestellt. Durch mehrmalige Extraktion, zuletzt während 70 Stunden mit Chloroform, werden die löslichen Anteile entfernt. Aus 480 g des Diacetatgemisches werden so 299 g lösliche Diacetate gewonnen, 145 g unlösliche, letztere also in einer Ausbeute von etwa 30 Proc. Der Verlust von 36 g ist auf eine Abspaltung von monomerem Formaldehyd bei der langen Extraktionsdauer zurückzuführen.

2. Eigenschaften.

Zusammensetzung: Im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd nimmt die Substanz dauernd an Gewicht ab. Nach 3 Tagen zeigt sie folgende Zusammensetzung. (Präparat I und II von verschiedener Darstellung.)

	I	II
Einwage	0,3171	0,3921
ccm 0,1 n-Jodlösung	196,8	242
ccm 0,1 n-$Ba(OH)_2$-Lösung . . .	3,67	5,37
% Formaldehydgehalt	93,1	92,7
% Essigsäureanhydridgehalt . .	5,9	7,0
Polymerisationsgrad	55	45

Das Produkt schmilzt bei 150—170° unter Zersetzung.

Löslichkeit: In tiefsiedenden organischen Lösungsmitteln ist das Diacetatgemisch auch beim Kochen unlöslich, so z. B. in Äther, Chloroform und Benzol. Bei längerem Kochen in Xylol löst es sich unter Abspaltung von Formaldehyd. Beim Abkühlen scheiden sich abgebaute Diacetate von geringerem Molekulargewicht als Gallerte wieder aus (vgl. Abschnitt III). Gleiches beobachtet man beim Kochen mit Pyridin, mit dem Unterschied, daß dort auch bei langem Kochen ein Teil der Diacetate ungelöst bleibt.

3. Prüfung auf Einheitlichkeit.

Beim langen Kochen des unlöslichen Diacetatgemisches geht dieses allmählich in Lösung, ohne daß der Rückstand seine Zusammensetzung und den Schmelzpunkt ändert. Das Resultat einer 1 und einer 5 stündigen Erhitzung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Erhitzungsdauer	Menge Substanz	Menge Wasser	Menge Rückstand	Rückstand in %	% CH_2O	% Anhydrid	Summe	Schmelzpunkt
0 Std.	—	—	—	—	93,1	5,9	99,7	150—165°
1 „	4,99	40	3,39	68	94,6	5,1	99,7	150—165
5 „	6,22	50	2,89	47	94,5	5,3	99,2	150—165

Digitized by Google

Analysen der Polyoxymethylen-diacetate nach 1 bzw. 5 stünd. Erhitzen.

I. Nach 1 Stunde, II. nach 5 Stunden.

	I		II	
Einwage	0,206	0,2201	0,1579	0,1657
ccm $^n/_{10}$-Jodlösung	129,9	138,8	99,15	104,7
ccm $^n/_{10}$-$Ba(OH)_2$-Lösung	2,07	2,08	1,67	1,67
% Formaldehyd	94,7	94,6	94,2	94,8
% Essigsäureanhydrid	5,1	4,8	5,4	5,1
Polymerisationsgrad	etwa 65		etwa 60	

4. Abbau der unlöslichen Polyoxymethylen-diacetate durch Kochen mit Xylol.

Von dem Diacetatgemisch mit der Zusammensetzung 92,7 Proc. CH_2O und 7,0 Proc. $(CH_3CO)_2O$ wurden 1,44 g mit 36 g Xylol 1 Stunde zum Sieden erhitzt und das Xylol dabei zu $^2/_3$ verdampft. Nach 10 Minuten waren die Diacetate vollständig gelöst. Beim Abkühlen erstarrten die Diacetate und das Xylol zu einer festen Gallerte. Das Xylol wurde im Vakuum bei 50° abgesaugt. Es blieben 0,64 g der Diacetate zurück, die im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur sofort gewichtskonstant waren. Die Analyse ergab folgende Werte:

	I	II
Einwage	0,2141	0,2749
ccm $^n/_{10}$-Jodlösung	124,9	159,6
ccm $^n/_{10}$-$Ba(OH)_2$-Lösung	4,13	5,42
% Formaldehydgehalt	87,6	87,1
% Essigsäureanhydridgehalt	9,9	10,0
Polymerisationsgrad	etwa 30	

Das Produkt sintert bei 138—140°; es schmilzt bei 140—150°. Bei 190—200° zersetzt es sich unter starker CH_2O-Abspaltung.

5. Abbau der unlöslichen Polyoxymethylen-diacetate durch Erhitzen auf 200°.

45 g eines Gemisches von unlöslichen Polyoxymethylen-diacetaten wurden 1 Stunde im Vakuum auf 200° erhitzt. Dabei tritt Abbau unter Bildung niedermolekularer Polyoxymethylen-diacetate ein. Es entweicht Formaldehyd, dagegen kein Essigsäureanhydrid, so daß der Rückstand von 27 g die gleiche Menge von Essigsäureanhydrid enthält. Das durch Abbau erhaltene Polyoxymethylen-diacetat-

Digitized by Google

gemisch, das einen Polymerisationsgrad von etwa 25 im Durchschnitt hat, ist beständiger, als das ursprüngliche höher molekulare Produkt und in siedendem Pyridin ohne starke Zersetzung löslich.

Zusammensetzung des abgebauten Polyoxymethylen-diacetates. Schmelzp. 135—145°.

0,4571, 0,5560 g: 266,8, 325,2 ccm $^n/_{10}$-Jod und 10,41, 12,77 ccm $^n/_{10}$-$Ba(OH)_2$.

CH_2O:	87,6,	87,3 %
$(CH_3.CO)_2O$:	11,6,	11,7 %
Polymerisationsgrad	etwa 25.	

6. Zersetzung des unlöslichen Polyoxymethylen-diacetates durch Erhitzen auf 280°.

Bei 6 stündigem Erhitzen von 25 g unlöslichem Polyoxymethylen-diacetat auf 280° im Vakuum bei 14 mm zersetzte sich der größte Teil unter Formaldehydabspaltung. In 2 Vorlagen, von denen die eine auf 0° die andere auf −80° gekühlt wurde, kondensierte sich Tetraoxymethylen (0,4 g) neben unlöslichem Polyoxymethylen (4 g), die sich durch Äther leicht trennen ließen.

Der geringe Destillationsrückstand, 3 g, war dunkelbraun gefärbt. Er besteht nach der Analyse nicht mehr aus reinem Polyoxymethylen-diacetat, sondern es haben sich 5 Proc. des Formaldehyds umgelagert unter Bildung einer C—C-Bindung. Das Produkt hat ähnliche Eigenschaften, wie das δ-Polyoxymethylen. Es schmilzt bei 130—150° ohne starke Formaldehydabspaltung und gibt beim stärkeren Erhitzen einen caramellartigen Rückstand. In Pyridin löst es sich zum Unterschied vom Ausgangsprodukt vollständig auf.

Analyse des umgelagerten Polyoxymethylen-diacetates.

0,4261, 0,2881 g: 240,8, 164,2 ccm $^n/_{10}$-Jod und 8,73, 5,73 ccm $^n/_{10}$-$Ba(OH)_2$.

CH_2O:	84,9,	85,5 %
$(CH_3CO)_2O$:	10,4,	10,1 %.

Es sind also 17,6 g = 70 Proc. monomerer Formaldehyd verloren gegangen.

7. Sublimation des Extraktionsrückstandes im evakuierten Rohr.

20 g der unlöslichen Diacetate wurden in ein langes, auf 14 mm evakuiertes Rohr eingeschmolzen und darin während 24 Stunden auf 150° erhitzt. In dem kalten, leeren

Digitized by Google

Teil der Röhre bildeten sich lange Nadeln von Tetraoxymethylen (Schmelzp. 112°) neben einer dünnen Kruste von Polyoxymethylen. Mit Äther konnte das Tetraoxymethylen von letzterem getrennt werden: Ausbeute etwa 1 g.

V. Über die löslichen Polyoxymethylen-dimethyläther.

Von H. Staudinger und H. Johner.[1])

1. Darstellung der Polyoxymethylen-dimethyläther.

Es war wichtig, außer den Polyoxymethylen-diacetaten noch weitere polymerhomologe Reihen von Polyoxymethylenen kennenzulernen. Die Hydrate sind so zersetzlich, daß sie sich zu einer eingehenden Untersuchung wenig eignen. Dagegen sind die Dimethyläther beständig; sie stehen zu den Hydraten in derselben Beziehung, wie Formaldehydhydrat zu Methylal:

$HO.CH_2.OH$ $HO.CH_2.(O.CH_2)_x.O.CH_2.OH$ unbeständig.

$CH_3.O.CH_2.O.CH_3$ $CH_3.O.CH_2.(O.CH_2)_x.O.CH_2.O.CH_3$ beständig.

Die löslichen Dimethyläther sind deshalb von Interesse, weil sie die niederen Homologen des unlöslichen γ-Polyoxymethylens darstellen. Ihre Kenntnis ist zur Konstitutionsaufklärung dieses Hochpolymeren wichtig. Lösliche Polyoxymethylen-dimethyläther sind von M. Lüthy zuerst aus dem γ-Polyoxymethylen durch Extrahieren mit heißem Wasser in geringer Ausbeute erhalten worden und zwar ein Gemisch von 7- bis 12-Oxymethylen-dimethyläther. Letzterer wurde annähernd rein dargestellt.[2])

Es wurde versucht, ob man durch geeigneten Abbau ein Gemisch von niedermolekularen Polyoxymethylen-dimethyläthern herstellen könne, in ähnlicher Weise, wie man das Polydiacetat-Gemisch gewinnt. Ein Erhitzen von Polyoxymethylenen mit Dimethyläther führt dabei, wie zu erwarten war, nicht zum gewünschten Ziel, weil letzterer zum Unterschied von Essigsäureanhydrid viel zu reaktionsträg ist.

Erhitzt man Polyoxymethylen mit einer kleinen Menge von Methylalkohol, so erhält man Abbauprodukte, die nicht

[1]) Dissertation, Zürich 1927. [2]) Helv. 8, 64 (1925).

Digitized by Google

aus den beständigen Dimethyläthern (II) bestehen, sondern ein Gemisch von Methylätherhydraten (I) darstellen.

$$\text{I} \quad HO.CH_2.(O.CH_2)_x.O.CH_2.CH_3\,,$$

$$\text{II} \quad CH_3.O.CH_2.(O.CH_2)_x.O.CH_2.O.CH_3\,.$$

Diese einseitig methylierten Produkte (I) sind sehr unbeständig, werden durch Wasser sehr leicht zersetzt und in Natriumsulfit und Natronlauge unter Abbau gelöst; sie zeigen also das Verhalten der Polyoxymethylen-dihydrate.

Die Dimethyläther dagegen lassen sich nach derselben Methode gewinnen, wie man Formaldehydhydrat in Methylal überführen kann, also durch Erhitzen von Polyoxymethylendihydraten mit Methylalkohol bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure oder Chlorwasserstoff auf 150—160°, und zwar werden die Komponenten im Mengenverhältnis 6:1 zur Reaktion gebracht, um große Spaltstücke zu erhalten. Der primäre Reaktionsverlauf ist der gleiche, wie beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid: die langen Ketten der Polyoxymethylene zerfallen in kleinere Bruchstücke, die primär mit Methylalkohol unter Bildung von Polyoxymethylen-methylätherhydraten (I) reagieren; letztere werden dann sekundär weiter in die Dimethyläther (II) verwandelt.

Die Ausbeuten an Dimethyläthern sind gering, da die Reaktion infolge der ungenügenden Menge Methylalkohol wesentlich in der ersten Stufe stehen bleibt und eine größere Menge Methylalkohol nicht verwandt werden darf, weil sonst ein zu starker Abbau der Kette eintritt. Die Dimethyläther lassen sich von den Monomethyläthern leicht trennen, weil letztere in Natronlauge bzw. Natriumsulfit sich lösen.

Die Reaktion verläuft aber komplizierter, als nach obigen Gleichungen, da in Gegenwart von Schwefelsäure aus dem Polyoxymethylen-dihydrat Tri- und etwas Tetraoxymethylen gebildet wird. Diese beiden Polymeren haben ungefähr die gleiche Beständigkeit und die gleiche Flüchtigkeit wie die niedrigstmolekularen Dimethyläther. Sie lassen

Digitized by Google

sich deshalb von diesen nicht trennen; so sind der Di- und Trioxymethylen-dimethyläther nicht zu isolieren.[1])

Endlich bildet sich durch Einwirkung von Säuren auf Formaldehyd Ameisensäure und Methylalkohol. Die Ameisensäure kann verestert werden, so daß in den tiefsiedenden Anteilen Ameisensäuremethylester enthalten ist.

Die Ameisensäure zerfällt weiter in Kohlenoxyd und Wasser; letzteres stört natürlich die Reaktion. Endlich kann die Ameisensäure mit den Polyoxymethylen-methyläther-hydraten unter Bildung von Formiaten reagieren. Diese Formiate zerfallen dann unter Abspaltung von Kohlendioxyd in Dimethyläther. Da Kohlendioxyd ziemlich reichlich nachgewiesen werden konnte, ist es möglich, daß ein Teil der Dimethylätherbildung auf der letzterwähnten Reaktion beruht. Doch ist diese Frage noch weiter zu untersuchen.

2. Eigenschaften der Dimethyläther.

Das Gemisch der polymerhomologen Dimethyläther wurde wie das Gemisch der polymerhomologen Diacetate durch Destillation und Krystallisation getrennt.

Da sie beständiger sind als die Diacetate, kann auch der 6- und 7-Dimethyläther durch Destillation leicht isoliert und nachher durch fraktionierte Krystallisation gereinigt werden. Die höheren Dimethyläther wurden durch fraktionierte Krystallisation aus Petroläther, Äther und schließlich Chloroform gewonnen. Da nur relativ kleine Mengen zur Verfügung standen, konnte die Trennung nicht so weit durchgeführt werden, daß völlig einheitliche Produkte entstanden, sondern die erhaltenen Stoffe stellen Gemische polymereinheitlicher Verbindungen dar, und die Angaben für Schmelzpunkt, Löslichkeit und Molekulargewicht sind Durchschnittswerte.

Ihre Zusammensetzung läßt sich durch Bestimmung des Formaldehydgehaltes feststellen, weiter auch durch Be-

[1]) Der Dioxymethylen-dimethyläther wurde von Descudé aus Dichlor-dimethyläther und Natriummethylat erhalten und als eine bei 106—107° siedende Flüssigkeit beschrieben [C. r. 138, 1705 (1904)].

Digitized by Google

stimmung des Methylalkoholgehaltes. Von H. Johner wurde eine Methode ausgearbeitet, kleine Mengen Methylalkohol neben großen Mengen Formaldehyd quantitativ zu bestimmen und zwar gelingt dies dadurch, daß man Formaldehyd an sulfanilsaures Natron bindet, dann den Methylalkohol übertreibt und ihn mit Kaliumpermanganat titriert.[1]) Schließlich wurden Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt. Die nach chemischen und physikalischen Methoden erhaltenen Werte für die Molekülgröße stimmen überein, obwohl keine einheitlichen Produkte vorliegen, sondern, wie gesagt, Gemische, und daher die Werte Durchschnittswerte darstellen.

Tabelle 10.

Polymerisationsgrad	Zusammensetzung				Molekulargewicht	
	% CH_2O		% CH_3OCH_3		Chemisch	Osmotisch
	ber.	gef.	ber.	gef.	gef.	gef.
4	72,3	75,6	27,7	—	166	187
5	76,5	77,4	23,5	—	196	214
6	79,6	79,2	20,4	18,5	226	240
7	82,0	83,0	18,0	—	256	—
8	83,9	83,6	16,1	—	286	272
9	85,4	84,7	14,6	—	316	302
10	86,7	86,3	13,3	—	346	328
11	87,8	86,9	12,2	12,4	376	360
13	89,5	89,6	10,5	10,7	436	445
14	90,1	90,2	9,9	—	466	—
15	90,7	90,4	9,3	—	496	—

In der folgenden Tabelle sind die wesentlichen physikalischen Eigenschaften der Oxymethylen-diacetate und der Oxymethylen-dimethyläther gegenübergestellt. Dabei zeigt sich wieder, daß die physikalischen Eigenschaften der einzelnen Stoffe in der polymerhomologen Reihe sich mit der Molekülgröße gesetzmäßig verändern; so steigt mit wachsender Moleküllänge der Schmelzpunkt und die Löslichkeit nimmt ab.

[1]) Vgl. Diss. H. Johner, Zürich 1927.

Digitized by Google

Tabelle 11.

Polymerisationsgrad	Diacetate		Dimethyläther	
	Schmelzp.	Löslichkeit in Äther	Schmelzp.	Löslichkeit in Wasser
1	−23°	leicht löslich	unter −80°	leicht löslich
2	−13	„ „	—	„ „
3	− 3	löslich	—	„ „
4	7	„	6—10	löslich
5	17	schwer löslich	22—24	schwer löslich
6	—	„ „	31—34	„ „
7	—	löslich	—	„ „
8	32—34	„	49—51	heiß löslich
9	40—43	„	57—59	„ „
10	40—43	schwer löslich	65—67	„ „
11	65,5—67	„ „	71—73	„ „
13	?	„ „	89—91	„ „
14	84—86	unlöslich	101—104	„ „
15	90,5—92	„	109—111	unlöslich

Die niederen Dimethyläther sind in Wasser leicht löslich, auch die höheren Dimethyläther lösen sich in heißem Wasser auf. Diese Wasserlöslichkeit trifft man bei vielen Methyläthern, z. B. beim einfachen Dimethyläther, beim Glycerintrimethyläther[1]) und bei den Cellulosetrimethyläthern. Das Gemisch der festen Dimethyläther ist wie das Gemisch der Diacetate wachsartig und macht den Eindruck einer amorphen Substanz. Hier sind nur sehr kleine Krystalle bzw. Krystallite ausgebildet. Bei zunehmender Trennung des Gemisches werden die Krystalle größer. Es treten dabei schon große, blättrige Krystalle auf, auch wenn die Dimethyläther noch nicht ganz rein sind.

Die große Krystallisationsfähigkeit der Dimethyläther ist nicht überraschend; sie ist allgemein bei Methyläthern bekannt. Sie hängt hier mit dem symmetrischen Bau des Moleküls zusammen. Da die Methylgruppe ungefähr denselben Platz einnimmt, wie die CH_2-Gruppe des Form-

[1]) Vgl. K. Frey, Dissert. Zürich 1926; ferner Abschnitt IX.

Digitized by Google

aldehyds, so ist eine Störung im Krystallgitter hier viel weniger bemerkbar, als bei der Acetylgruppe. Es kommt zur Ausbildung größerer Krystalle und bei allen löslichen Produkten beobachtet man, daß sie leicht in Blättchen krystallisieren. Da die Molekülgitterkräfte infolge des symmetrischen Baues größer sind, zeigen die Methyläther einen höheren Schmelzpunkt, als die entsprechenden Diacetate; sie sind ferner etwas schwerer löslich als diese.

Die *röntgenometrische Untersuchung* dieser Dimethyläther zeigt das Vorliegen langer Ketten. Auch bei den niederen Gliedern sind Störungen durch die Endgruppen nicht vorhanden, so daß die Debye-Scherrer-Ringe, die durch die Interferenzen an den aus Formaldehydketten gebildeten Flächen auftreten, auch bei den niederen Gliedern scharf sind.[1])

Die Untersuchung einheitlicher Dimethyläther hat deshalb besonderes Interesse; sie wird in dieser Richtung fortgeführt.

3. Reaktionen.

Das Methylal ist bekanntlich viel reaktionsträger als Formaldehyd. So reagiert es nicht mit ammoniakalischer Silbernitratlösung, langsam mit salzsaurem Nitrophenylhydrazin, wobei primär eine Spaltung des Methylals durch die Salzsäure eintritt; ebenso verhalten sich die Polyoxymethylen-dimethyläther.

Die höheren Polyoxymethylen-dimethyläther werden durch Alkalien nicht gespalten, zum Unterschied von den Polyoxymethylen-dihydraten. Da das Alkali die Acetalbindungen nicht verseift, so hat es auch keine Angriffspunkte an der Polyoxymethylenkette. Dagegen werden die Dimethyläther durch Säuren gespalten. Hier kann die Acetalverbindung verseift werden und dann ein Abbau stattfinden: weiter kann auch jede Bindung der Kette durch Säure gesprengt werden, da ja die Formaldehydmoleküle unter sich nur acetalartig gebunden sind.

Über die Beständigkeit der verschiedenen Dimethyl-

[1]) Nach Untersuchungen von J. Hengstenberg.

Digitized by Google

äther bei höherer Temperatur wurden hier noch keine genaueren Versuche ausgeführt. Nach Vorversuchen wächst mit zunehmender Kettenlänge die Tendenz zum Zerfall der Kette, wenn die Moleküle gelöst sind. Wenn dieselben aber in ein Gitter eingeordnet sind, so sind sie stabil. An feuchter Luft sind die Präparate viel haltbarer, als die Diacetate.

Versuchsteil.

Darstellung von Polyoxymethylen-methyläther-hydraten.

60 g Polyoxymethylen-dihydrat (95 Proc. Formaldehydgehalt) wurden mit 12,8 g Methylalkohol im Bombenrohr $1^1/_2$ Stunden auf 170—180° erhitzt. Nach dem Erkalten war der Inhalt flüssig, erstarrte aber bald zu einer weichen, weißen Masse. Das Produkt ist in Natriumsulfit völlig löslich, ebenso in heißem Wasser; Polyoxymethylen-dimethyläther können also darin nicht enthalten sein. Das Rohprodukt schmolz nach dem Abpressen auf dem Tonteller sehr unscharf bei 60—75°.

Um das Gemisch zu zerlegen, wurde es mit Petroläther, Äther, Aceton und Chloroform extrahiert, dabei trat starke Zersetzung unter Formaldehyd-Entwicklung ein. Im Kühler setzten sich Krusten von Polyoxymethylen-hydrat ab. Die Extrakte in verschiedenen Lösungsmitteln enthielten Gemische von den Polyoxymethylen-methyläther-hydraten. Durch Abkühlen auf −10° konnten die schwer löslichen Anteile abgeschieden werden; jedes der Extrakte wurde so in einen bei −10° löslichen und unlöslichen Anteil zer-

	Extrakt aus			
	Petroläther	Äther	Aceton	Chloroform
Menge	3 g	13,8 g	14,5 g	3,5 g
Bei −10° löslich .	0,05 g	8 g	6 g	0,7 g
Schmelzpunkt . .	45—55°	54—64°	65—80°	65—70°
Bei −10° unlöslich	0,35 g	1 g	2,5 g	1 g
Schmelzpunkt . .	63—70°	88—95°	110—130°	140—150°

Digitized by Google

legt. Die Mengen, die durch Extraktion von 35 g des rohen Gemisches erhalten wurden, sind in vorhergehender Tabelle (S. 211) angegeben, ebenso der Schmelzpunkt der Produkte.

Danach sind die schwerer löslichen Produkte in allen Fällen höherschmelzend als die leichter löslichen Produkte. Mit Petroläther werden nur die tiefschmelzenden Produkte gelöst, mit Chloroform die relativ hochschmelzenden. Man macht also ähnliche Erfahrungen wie bei den Diacetatgemischen und man kann deshalb annehmen, daß die tieferschmelzenden Produkte ein geringeres Durchschnittsmolekulargewicht haben als die höherschmelzenden. Analysen wurden hier nicht ausgeführt, weil die Substanzen überaus empfindlich sind und ähnlich wie die Polyoxymethylen-dihydrate sehr leicht unter Formaldehydabspaltung zerfallen.

Einwirkung von Methylalkohol auf Polyoxymethylen-hydrat bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure und Salzsäure.

Es wurden Polyoxymethylen-dihydrat und Methylalkohol in wechselnden Mengen zur Reaktion gebracht derart, daß auf 1 Mol Methylalkohol 3, 4, 6 und 10 Mol Formaldehyd kamen. Solche Gemische wurden nach Zusatz von 1 Tropfen konz. Schwefelsäure 15 Stunden auf 150° erhitzt, dabei war in allen Fällen starker Druck vorhanden, der eine tiefgreifende Zersetzung anzeigt. Ohne Säurezusatz entwickelt sich beim Erhitzen von Polyoxymethylen-hydrat mit Methylalkohol kein Gas. Die Gase bestehen nach einer Analyse aus Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Dimethyläther.

Die Reaktionsprodukte waren flüssig bei den Versuchen, die im Verhältnis 3 : 1 und 4 : 1 angesetzt wurden. Bei dem Versuch 10 Formaldehyd auf 1 Methylalkohol war nach 15 stündigem Erhitzen das Polyoxymethylen-hydrat nicht völlig gelöst. Beim Versuch 6 : 1 war das Reaktionsprodukt in der Wärme flüssig, in der Kälte erstarrte es zu einer weißen krystallinen Masse. Diese war zum Teil in Sulfit löslich, also sind Ätherhydrate vorhanden. Die in Sulfit unlöslichen und diese Produkte bestehen aus einem Gemisch von polymerhomologen Dimethyläthern. Die Dimethylätherbildung wird dadurch etwas begünstigt, daß man statt auf 165° auf 175—180° erhitzt, dann aber nur kurze Zeit, $1^1/_2$ Stunden, weil sonst infolge Gasentwicklung die Bombenröhren platzen. Es wurde auch versucht, aus Polyoxymethylen und Methylalkohol unter Zusatz von Chlorwasserstoff Dimethyläther herzustellen. Das Verfahren bietet keinen Vorteil.

Digitized by Google

Darstellung von Polyoxymethylen-dimethyläthern.

600 g Polyoxymethylen-hydrat werden mit 106 g Methylalkohol in 10 Bombenröhren verteilt unter Zusatz von 2—3 Tropfen Schwefelsäure zu jeder Bombenröhre und $1^1/_2$ Stunden auf 175—180° erhitzt. Dann wird der Inhalt der Bombenröhren mit Natriumsulfitlösung ausgezogen und dadurch die zersetzlichen Methylätherhydrate entfernt.

Dimethyläther aus der Sulfitlösung. Bei der Löslichkeit der niederen Polyoxymethylen-dimethyläther in Wasser verbleiben diese in der Sulfitlösung. Ein Teil wird durch Ausfrieren erhalten und zwar 3,1 g, die durch Behandeln mit Wasser in verschiedene Fraktionen zerlegt werden konnten. Diese sind identisch mit dem Dimethyläthergemisch, das mit Petroläther aus dem unlöslichen Gemisch extrahiert wird. Hierauf wird die Sulfitlösung mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit fester Pottasche geschüttelt, dann der Äther im Widmer-Aufsatz vorsichtig abdestilliert und der Rückstand fraktioniert destilliert.

I. Siedep. 40—70°; es geht ein Gemisch von Äther, Methylal, Ameisensäuremethylester und etwas Trioxymethylen über. Dasselbe wurde nicht weiter untersucht.

II. Siedep. 20—50° bei 15 mm; enthält wahrscheinlich Dioxymethylen-dimethyläther neben Trioxymethylen. Letzteres scheidet sich beim Abkühlen in schönen Nadeln aus; Schmelzp. 61—62°. Im flüssigen Anteil konnte eine Trennung des Dioxymethylen-dimethyläthers von Trioxymethylen nicht vollständig durchgeführt werden. Deshalb ließ sich ersteres nicht darstellen.

III. Siedep. 50—80° bei 15 mm; enthält ein Gemisch von Tri- und Tetraoxymethylen-dimethyläthern neben dem polymeren Tetraoxymethylen, das sich in Nadeln vom Schmelzp. 112—113° beim Abkühlen in geringen Mengen ausscheidet. Im flüssigen Anteil war eine Reindarstellung der beiden Dimethyläther bisher nicht durchzuführen, weil das Tetraoxymethylen nicht abzutrennen ist.

IV. Siedep. 80—170° bei 12 mm; es wurden 4 Fraktionen aufgefangen. Die erste bei 80—100° siedende war flüssig, die zweite bei 100—130° siedende schmolz bei 6—10°; die dritte bei 130—150° siedende schmolz bei 22—24°; die vierte bei 150—170° siedende schmolz bei 31—34°. Eine geringe Menge Rückstand schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 54—56°, besteht also aus 8- und 9-Oxymethylen-dimethyläther.

Dimethyläther aus dem Rückstand.

Die Hauptmenge der Dimethyläther ist im Rückstand und zwar wurden bei dem obigen Ansatz 200 g eines in

Digitized by Google

Natriumsulfit unlöslichen Gemisches von Dimethyläthern erhalten. Dasselbe wurde 20 Stunden mit tiefsiedendem Petroläther, Äther und Chloroform extrahiert und so im ganzen 18 g lösliche Polyoxymethylen-dimethyläther erhalten. In der Petrolätherfraktion 11 g, in der Ätherfraktion 2,8 g und in der Chloroformfraktion 4,2 g. Bei der Extraktion entwickelt sich infolge der Zersetzung höherer Produkte Formaldehydgas, das sich im Kühler als Polyoxymethylenhydrat ausschied. Die einzelnen Extrakte wurden durch Behandeln mit Wasser von verschiedener Temperatur in verschiedene Fraktionen zerlegt. Aus dem Chloroformextrakt wurden so die höchstschmelzenden Anteile erhalten, also die höchstmolekularen Dimethyläther, aus dem Petrolätherextrakt die tiefschmelzenden. Über die Trennung gibt folgende Tabelle Aufschluß.

	Aus Chloroform.	Schmelzp.
Fest ausgeschieden:	0,2 g aus siedendem Wasser . . .	125—128°
	1,6 g aus Wasser von 90—60° . . .	109—111
	1,1 g „ „ „ 60—40° . . .	101—104
	0,9 g „ „ „ 40—20° . . .	88—90
	0,2 g „ „ „ 20—0° . . .	75—77
Gelöst geblieben:	0,2 g ausgeäthert	59—65
Summe:	4,2 g	

	Aus Äther.	Schmelzp.
Fest ausgeschieden:	2,0 g aus Wasser über 20°	89—91°
	0,5 g „ „ von 20—0° . . .	81—83
Gelöst geblieben:	0,4 g ausgeäthert	70—74
Summe:	2,9 g	

	Aus Petroläther.	Schmelzp.
Fest ausgeschiedene Anteile:	3,5 g aus Wasser über 30°	71—73°
	1,8 g „ „ von 30—20° . . .	65—67
	1,8 g „ „ „ 20—0° . . .	57—59
Gelöster Anteil:	3,9 g ausgeäthert	40—48
Summe:	11,0 g	

Die Fraktionen von gleichem Schmelzpunkt wurden zusammengemischt, nochmals umkrystallisiert und dann

Digitized by Google

Tabelle 12.

Zusammensetzung und Eigenschaften der Oxymethylen-dimethyläther.

Produkt	Schmelzp.	Zusammensetzung									Molekulargewicht				
		Formaldehyd				Dimethyläther									
		Subst.	$^n/_{10}$-Jod	gef.	ber.	Subst.	$^n/_{10}$-Jod	$^n/_8$-$KMnO_4$	gef.	ber.	Subst.	Benzol	Δt^0	gef.	ber.
	°	g	ccm	%	%	g	ccm		%	%	g	g			
Tetra- aus Sulfitlsg. ausgeäthert	6—10	0,1915	96,1	75,3	72,3	—	—	—	—	—	0,3057	17,52	0,476	186	166
		0,1762	89,1	75,8							0,1840	17,52	0,283	189	
Penta- aus Sulfitlsg. ausgeäthert	22—24	0,1098	56,4	77,1	76,5	—	—	—	—	—	0,3310	17,52	0,457	212	196
		0,1494	77,4	77,8							0,1557	17,52	0,208	217	
Hexa- aus Sulfitlsg. ausgeäthert	31—34	0,5292	278,3	78,9	79,6	0,5617	1,80	54,82	18,5	20,4	0,2829	17,52	0,352	234	226
		0,3385	179,7	79,7							0,3548	17,52	0,423	244	
Hepta- u. Octo- aus Petrolätherfraktion	49—51	0,2238	124,7	83,6	82,0	—	—	—	—	—	0,0608	17,52	0,066	268	256
		0,2738	151,4	83,0	83,9						0,0458	17,52	0,048	277	286
Octo- u. Nono- aus Petrolätherfraktion	57—59	0,1710	96,4	84,6	83,9	—	—	—	—	—	0,0397	17,52	0,038	302	286
		0,1615	91,2	84,7	85,4										316
Deka- aus Petrolätherfraktion	65—67	0,1810	104,1	86,3	86,7	—	—	—	—	—	0,0675	17,52	0,059	333	346
											0,1571	17,52	0,142	324	
Hendeka- aus Petrolätherfraktion	71—73	0,1535	89,10	86,9	87,8	0,6955	4,55	46,70	12,4	12,3	0,0517	16,30	0,045	360	376
		0,1025	59,33	86,8											
Trideka- aus Ätherfraktion	89—91	0,0867	51,75	89,6	89,5	0,4873	6,50	29,48	10,6	10,6	0,0580	17,52	0,038	445	436
		0,1850	110,4	89,6											
Tetradeka- aus Chloroformfraktion	101—104	0,0699	42,05	90,3	90,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	466
		0,0806	48,42	90,2											
Tetradeka- u. Pentadeka- aus Chloroformfraktion	109—111	0,2450	147,4	90,3	90,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	466
		0,2409	145,2	90,5	90,7										496

Digitized by Google

analysiert. Die so erhaltenen Produkte sind, wie gesagt, Gemische. Zu einer Darstellung einheitlicher Verbindungen müßte mit viel größeren Mengen gearbeitet werden. Dabei wird die Röntgenuntersuchung ein gutes Kriterium bilden, um zu sehen, ob reine Produkte vorhanden sind.

VI. Über die unlöslichen Polyoxymethylen-dimethyläther.

Von H. Staudinger, H. Johner und R. Siegner.

1. Bestimmung des Polymerisationsgrades.

Die polymerhomologe Reihe der Polyoxymethylen-dimethyläther ist von besonderem Interesse, weil hier neben den im vorigen Abschnitt beschriebenen löslichen Produkten unlösliche Produkte mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften existieren. Die Unterschiede derselben sind auf Unterschiede in der Kettenlänge zurückzuführen. Diese ist hier zu bestimmen, da polymereinheitliche Verbindungen vorliegen.

Die Polyoxymethylen-dimethyläther enthalten am Ende der Kette Methoxylgruppen, die beim Erhitzen mit Säuren als Methylalkohol abgespalten werden. Die Äther haben also die Zusammensetzung:

$$x \text{ Mol } CH_2O + 1 \text{ Mol } CH_3{-}O{-}CH_3 .$$

Nach der von H. Johner ausgearbeiteten Methode[1]) wurde der Methyläthergehalt der verschiedenen hochmolekularen Dimethyläther bestimmt mit dem Resultat, daß er je nach der Darstellung des Produktes in ziemlich weiten Grenzen schwanken kann. Ein Methyläthergehalt von 4—5 Proc. entspricht einem Durchschnittspolymerisationsgrad von 30—40; bei anderen Produkten war nur 1 Proc. enthalten; dieses entspricht einem Durchschnittspolymerisationsgrad von 150.

Die physikalischen Eigenschaften der verschiedenen polymerhomologen Dimethyläther zeigen ebenfalls, daß Produkte von verschiedenem Polymerisationsgrad vorliegen.

[1]) Vgl. S. 208.

Digitized by Google

Die niederen Glieder mit dem Polymerisationsgrad 30—40 sind in hochsiedenden Lösungsmitteln noch etwas löslich, während die höchsten Glieder völlig unlöslich sind. Der Zersetzungspunkt der niederen Glieder ist tiefer als der der höheren; und der Zersetzungspunkt, also der Punkt, wo das Gitter zerfällt, gibt hier außer der chemischen Analyse einen guten Anhaltspunkt für die Länge der Ketten.

Schließlich ist das spezifische Gewicht der hochmolekularen Dimethyläther größer als das der niederen. Gleiches ist bei den Polyoxymethylendiacetaten (vgl. S. 182) der Fall.

Tabelle 13.

Durchschnittl. Polymerisationsgrad	Gefundener $CH_3—O—CH_3$-Gehalt	Schmelz- bzw. Zersetzungsp.	Löslichkeit	Spez. Gewicht
11	12,2%	etwa 65°	leicht löslich in Benzol	1,340[1])
13	10,7	bei 90°	löslich in Benzol	—
30—40	4,5	140—150° unter Zers.	löslich in heißem Xylol	—
etwa 80	1,6—1,9	160—170° unter Zers.	völlig unlöslich	1,467[2])
„ 150	1,1—1,2	190—200° unter Zers.	völlig unlöslich	—

2. Darstellung von Polyoxymethylen-dimethyläthern, mit dem Polymerisationsgrad etwa 30—40.

Unlösliche Polyoxymethylen-dimethyläther werden bei der Spaltung von α-Polyoxymethylen mit einer unzureichenden Menge Methylalkohol und Säuren neben den niedermolekularen löslichen Polyoxymethylen-dimethyläthern

[1]) Das spez. Gewicht wurde nach der Schwebemethode von W. Starck bestimmt.

[2]) Auerbach und Barschall bestimmten das spez. Gewicht des γ-Polyoxymethylens auf pyknometrischem Weg mit Xylol als Verdrängungsflüssigkeit zu 1,44.

Digitized by Google

erhalten, also in derselben Weise wie unlösliche Polyoxymethylen-diacetate neben den löslichen bei der Spaltung mit Essigsäureanhydrid entstehen. Diese in niedrigsiedenden Lösungsmitteln unlöslichen Dimethyläther haben ungefähr den gleichen Polymerisationsgrad wie die unlöslichen Diacetate, also etwa 40. In hochsiedenden organischen Lösungsmitteln wie Pyridin, Xylol sind sie in der Hitze teilweise löslich und fallen beim Erkalten als Gallerte aus. Polyoxymethylen-dimethyläther mit 20—30 Formaldehyden in der Kette können also gerade so wie die entsprechenden Acetate noch in Lösung gehen. Der Abbau und das Verhalten dieser Polyoxymethylen-dimethyläther wird noch studiert und an anderer Stelle beschrieben.

3. γ-Polyoxymethylen.

Polyoxymethylen-dimethyläther mit einem Polymerisationsgrad > 100.

Dieses γ-Polyoxymethylen wurde von Auerbach und Barschall durch Fällen einer methylalkoholhaltigen Formalinlösung mit konz. Schwefelsäure erhalten. Dabei entsteht nach den Autoren ein Gemisch von $\beta + \gamma$-Polyoxymethylen, aus dem sich durch Behandeln mit Natriumsulfitlösung die β-Modifikation entfernen läßt. Da reine Formalinlösungen mit konz. Schwefelsäure das in Sulfit lösliche β-Polyoxymethylen geben, so glaubten die Autoren, daß der Methylalkohol katalytisch die γ-Polyoxymethylenbildung herbeiführte; denn sie hielten dieses Produkt ebenso wie das β-Polyoxymethylen für ein einheitliches Polymerisationsprodukt des Formaldehyds. Genaue Analysen ergaben aber, daß das γ-Polyoxymethylen nicht 100 Proc. Formaldehyd enthält, sondern nur 98—99 Proc. und weiter konnte M. Lüthy[1]) nachweisen, daß im γ-Polyoxymethylen Methylalkohol chemisch gebunden ist. Das Produkt ist also ein hochmolekularer Methyläther des Polyoxymethylendihydrats, und zwar ein Dimethyläther und nicht ein Methylätherhydrat, denn Polyoxymethylenketten mit freier Hydroxylgruppe werden von Alkalien bzw. Natriumsulfit angegriffen.

Der Nachweis für das Vorliegen von Dimethyläthern wurde von M. Lüthy[1]) so geführt, daß nach Spaltung des γ-Polyoxymethylens mit verd. Salzsäure Methylalkohol in Form von p-Nitrobenzoesäure–Methylester nachgewiesen

[1]) Helv. chim. Acta VIII, S. 63, (1925).

Digitized by Google

wurde. Es bestand allerdings die Möglichkeit, und darauf wies H. Johner[1]) hin, daß dieser Methylalkohol durch eine Canizzarosche Umlagerung, die durch die Säure veranlaßt ist, entstanden sein könnte. Nochmalige Spaltung des γ-Produkts mit sehr verdünnten Säuren unter Bedingungen, unter denen die Canizzarosche Umlagerung nicht oder nur spurweise eintritt, bestätigten das von M. Lüthy gefundene Resultat; weiter wurde von H. Johner Methylalkohol neben Formaldehyd quantitativ bestimmt.

Ein weiterer Beweis dafür, daß das γ-Polyoxymethylen ein Gemisch von Dimethyläthern des Polyoxymethylen-dihydrates ist, wurde von M. Lüthy dadurch beigebracht, daß aus dem in der Kälte hergestellten γ-Polyoxymethylen geringe Mengen, etwa 0,3—0,5 Proc., niedermolekulare Dimethyläther durch Kochen mit Wasser herausgelöst werden können. Diese Dimethyläther mit 8—15 Formaldehyden in der Kette können durch Fraktionieren in höher- und niedermolekulare Teile zerlegt werden.[2]) M. Lüthy isolierte aus diesem Gemisch ein Produkt von der Zusammensetzung des 12-Oxymethylen-dimethyläthers. Dieser Äther hat gleiche Eigenschaften wie die Dimethyläther, die durch Abbau von α-Polyoxymethylen mit Methylalkohol und Schwefelsäure erhalten und im fünften Teil dieser Arbeit beschrieben wurden.

Da in dem γ-Polyoxymethylen, das mit Wasser nicht ausgekocht ist, diese niederen Äther enthalten sind, so ist anzunehmen, daß in dem γ-Polyoxymethylen, das von niederen Gliedern befreit ist, ein Gemisch polymerhomologer Dimethyläther vorliegt, bei dem das niederste Glied ungefähr 20 Formaldehyde in der Kette enthält. Dieses Produkt enthält 92,9 Proc. Formaldehyd und 7,1 Proc. Methyläther. Da das γ-Polyoxymethylen aber nur 1 Proc. Methyläther enthält, entsprechend einem Durchschnittspolymerisationsgrad von 150, so müssen auch sehr viel längere, methylätherarme Produkte in dem Gemisch enthalten sein; denn

[1]) Vgl. dessen Dissertation, Zürich 1927.
[2]) Nach Versuchen von A. Binkert.

Digitized by Google

nur so kann sich der geringe Durchschnittswert ergeben. Es müssen also Produkte mit einem Polymerisationsgrad 300—500 darin enthalten sein, die einen Methyläthergehalt von 0,6—0,3 Proc. besitzen. Danach muß das γ-Polyoxymethylen aus einem Gemisch von Hunderten polymer-homologer Dimethyläther[1]) bestehen. Auffallend ist dabei, daß das γ-Polyoxymethylen in gut ausgebildeten Krystallen erhalten wird.

4. Bildung des γ-Polyoxymethylens.

Bei Zusatz von konz. Schwefelsäure zu einer methylalkoholhaltigen Formaldehydlösung fällt nach den Beobachtungen von Auerbach und Barschall ein Gemisch von β- und γ-Polyoxymethylen aus. Das Produkt enthält auch nach gutem Auswaschen noch geringe Mengen Schwefelsäure; es ist, wie beim β-Polyoxymethylen (vgl. S. 246), nicht zu entscheiden, ob diese in den Krystallen eingeschlossen oder ob sie chemisch gebunden ist. Nimmt man letzteres an, so kann der Niederschlag folgende Polyoxymethylenderivate enthalten:

1. Polyoxymethylen-hydrat	$HO-(CH_2-O)_x-OH$	in NaOH löslich
2. Polyoxymethylen-methylätherhydrat .	$CH_3O-(CH_2O)_x-OH$	
3. Mono-schwefelsäure-ester des Polyoxymethylen-hydrats . .	$HO_3SO-(CH_2-O)_x-OH$	
4. Dischwefelsäureester des Polyoxymethylen-hydrats	$HO_3SO-(CH_2-O)_x-OSO_3H$	
5. Schwefelsäureester des Polyoxymethylen-methylätherhydrats .	$CH_3O-(CH_2-O)_x-OSO_3H$	
6. Polyoxymethylen-dimethyläther . . .	$CH_3O-(CH_2-O)_x-OCH_3$	in NaOH unlöslich

[1]) Es ist wahrscheinlich, daß sehr viele hochmolekulare Substanzen aus einem Gemisch von Hunderten von Polymerhomologen bestehen, so z. B. der Kautschuk und das Polystyrol.

Digitized by Google

Mit Natriumsulfit bzw. mit Natronlauge werden alle Produkte außer den Dimethyläthern gelöst, so daß letztere rein hergestellt werden können.

Es war zu erwarten, daß in dem Gemisch der ausgefällten Polyoxymethylene die Menge der Dimethyläther zunimmt, wenn mehr Methylalkohol zugegen ist. Dies ist in der Tat der Fall. Versetzt man eine 36-proc. Formaldehydlösung mit wechselnden Mengen Methylalkohol, so nimmt mit steigendem Methylalkoholgehalt die Ausbeute an ausgefällten Polyoxymethylenen ab. Der Niederschlag ist aber mit steigendem Methylalkoholgehalt reicher an Dimethyläther, wie folgende Tabelle zeigt:

CH_3OH-Gehalt der Lösung in %	Ausbeute an Niederschlag	Sulfitlöslicher Anteil	Sulfitunlöslicher Anteil
1	92,1	93,3	6,7
5	85,5	43,3	56,7
10	68,4	33,3	66,7
15	52,6	16,7	83,3
20	kein Niederschlag	—	—

Bei diesen Versuchen ist auffallend, daß größere Mengen von Methylalkohol die Fällung des Polyoxymethylens verhindern, obwohl Polyoxymethylen-dimethyläter, als auch die anderen Polyoxymethylenderivate, wie in Wasser, so auch in Methylalkohol unlöslich sind.[1])

[1]) H. Johner (vgl. Dissertation Zürich, 1927) glaubt nachgewiesen zu haben, daß das primäre Reaktionsprodukt noch nicht aus Polyoxymethylen-dimethyläther besteht, da man aus diesem mit heißem Wasser nicht die löslichen Dimethyläther extrahieren konnte. Ein primär gebildeter Schwefelsäureester des Polyoxymethylen-methylätherhydrats (vgl. Formel 5) soll beim Behandeln mit Natriumsulfit in den Dimethyläther übergehen. Diese Annahme ist nicht zutreffend. Kocht man den Niederschlag, der noch etwas Schwefelsäure enthält, mit Wasser aus, so werden die niederen Dimethyläther, die sich in Lösung befinden, durch die vorhandene Schwefelsäure gespalten und gehen verloren. Entfernt man dagegen die Schwefelsäure durch Behandeln mit einer Natriumsulfit- oder Natriumhydroxydlösung, dann kann man durch Auskochen mit Wasser die löslichen Dimethyläther aus dem Gemisch erhalten.

Digitized by Google

5. Eigenschaften des γ-Polyoxymethylens.

Die auffallenden Eigenschaften des γ-Polyoxymethylens, die Auerbach und Barschall[1]) beschreiben, werden durch die angegebene Formulierung als Polyoxymethylen-dimethyläther verständlich. Wie Methylal und die niedermolekularen Dimethyläther, so werden auch die hochmolekularen Dimethyläther von Natriumsulfit zum Unterschied von den Polyoxymethylen-dihydraten (α- + β-Polyoxymethylen) nicht angegriffen. Diese Aufspaltung der letzteren beruht allerdings nicht auf einer besonderen Reaktion des Sulfits, sondern alle Alkalien zeigen dasselbe Verhalten. Auch ammoniakalische Silbernitratlösung greift die Äther nicht an, zum Unterschied von den Hydraten, und so können γ-Produkte leicht auf Reinheit geprüft werden.

Ein weiteres Kennzeichen für das γ-Polyoxymethylen ist seine geringe Löslichkeit in Wasser. Sie ist sehr viel kleiner als die des α- und β-Polyoxymethylens, also von Polyoxymethylen-hydraten. Die Einwirkung von Wasser auf α- und β-Polyoxymethylen beruht nicht auf einem einfachen Lösungsvorgang, sondern auf einer Spaltung der Formaldehydketten unter Bildung von monomerem Formaldehyd. Damit diese Spaltung eintreten kann, sind freie Hydroxylgruppen am Ende der Kette notwendig. Bei der Behandlung des γ-Polyoxymethylens mit Wasser werden die niederen Glieder der Reihe als Moleküle herausgelöst; so ist die Beobachtung von Auerbach und Barschall verständlich, daß die Löslichkeit des Produktes allmählich abnimmt, also in dem Maße, als die niederen Glieder extrahiert werden. Diese Abnahme der Löslichkeit ist also nicht etwa auf eine Veränderung des Bodenkörpers, auf die Umwandlung des γ- in Δ-Polyoxymethylen zurückzuführen, wie die Autoren annehmen.

Die Dampftension des γ-Polyoxymethylens ist weiter viel geringer, als die des α- und β-Produktes. Auch dies ist durch die angegebene Formulierung zu erklären, denn

---

[1]) Auerbach u. Barschall, Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt, **XXVII**, 183 (1907).

Digitized by Google

die Polyoxymethylen-äther sind beständiger, als die Polyoxymethylen-dihydrate. Sie können deshalb im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebracht werden. Weiter riecht das γ-Polyoxymethylen zum Unterschied von α- und β-Polyoxymethylen nicht nach Formaldehyd.

Der Dampf des γ-Polyoxymethylens besteht endlich nach Auerbach und Barschall nicht nur aus einfachen, sondern mehr oder weniger aus komplexen Molekülen. Hierauf beruht nach Ansicht der Autoren ein weiterer Unterschied der verschiedenen Modifikationen, da α-Polyoxymethylen beim Verdampfen monomeren Formaldehyd liefert. Bei letzteren tritt beim Verdampfen ein vollständiger Zerfall bis zum monomeren ein, da auch die niederen Glieder im Dampfzustand nicht existieren; das γ-Polyoxymethylen liefert dagegen unter Formaldehydabspaltung niedermolekulare Äther.[1])

Versuchsteil.

1. Einfluß des Methylalkohols auf die Fällung von β- und γ-Polyoxymethylen.

Zu 200 ccm einer 38-proc. reinen Formaldehydlösung, die durch Auflösen von Paraformaldehyd in heißem Wasser hergestellt wurde, wurden 1, 5, 10 und 20 Proc. Methylalkohol gegeben und mit je 80 ccm Schwefelsäure unter Eiskühlung versetzt.

Aus der Lösung:

1	mit	20	Proc.	Methylalkohol	fiel	kein	Niederschlag	aus,
2	„	15	„	„	wurden	erh.	40 g	$\beta + \gamma$-Gemisch,
3	„	10	„	„	„	„	52 g	„
4	„	5	„	„	„	„	65 g	„
5	„	1	„	„	„	„	70 g	„

Je 30 g der so erhaltenen Polyoxymethylene wurden mit 300 ccm konz. Natriumsulfitlösung geschüttelt und der sulfitunlösliche Anteil wurde gewogen. Seine Menge ist

[1]) Diese Spaltung wird noch untersucht; das Sublimat des γ-Polyoxymethylens ist zum Unterschied von dem des α- in Natronlauge nicht vollständig löslich.

Digitized by Google

nebst dem Gehalt an γ- und β-Produkt aus der nachstehenden Tabelle zu ersehen.

Versuch 2.	25 g	γ-Polyoxymethylen:	83,3	Proc.	γ- u.	16,7	Proc.	β-Produkt,
„ 3.	20 g	„	66,7	„	„ „	33,3	„	„
„ 4.	17 g	„	56,7	„	„ „	43,3	„	„
„ 5.	2 g	„	6,7	„	„ „	93,3	„	„

2. Darstellung des β- + γ-Polyoxymethylens.

785 g käuflicher Paraformaldehyd (95 Proc. Formaldehyd) wurden mit 2 Liter Wasser 1 Stunde zum Sieden erhitzt, wobei das Polyoxymethylen bis auf einen kleinen Rest in Lösung geht. Nach dem Abfiltrieren wurden 120 g Methylalkohol zugegeben und hierauf 670 ccm konz. Schwefelsäure zutropfen gelassen, wobei die Temperatur durch Kühlung auf 25—35° gehalten wurde. Bei etwa 50stündigem Stehen bei Zimmertemperatur schied sich eine dicke Kruste eines körnig krystallinen Niederschlages aus, der nach dem Abfiltrieren auf einer Glasfilternutsche[1]) im Mörser zerkleinert wurde und dann wieder auf der Nutsche solange mit Wasser ausgewaschen wurde, bis im Filtrat keine Schwefelsäure mehr nachweisbar war. Alsdann wurde das Waschen nochmals ungefähr dieselbe Zeit fortgesetzt. Ausbeute 410 g trocknes Produkt. Löst man dieses β + γ-Produkt durch mehrtägiges Kochen in heißem Wasser, so läßt sich durch Fällen mit Bariumchlorid darin Schwefelsäure nachweisen, und zwar wurde der Schwefelsäuregehalt zu 0,43 Proc. bestimmt.

3. Eigenschaften des β- und γ-Polyoxymethylens.

Das Produkt schmilzt bei etwa 160—170° unter Zers. In organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Xylol und Pyridin ist es auch in der Hitze unlöslich; in Wasser löst es

[1]) Das Abfiltrieren sämtlicher unlöslicher Polyoxymethylenderivate wird zweckmäßig auf Jenenser Glasfilternutschen und nicht auf Papiernutschen vorgenommen, da sonst diese unlöslichen Produkte sehr leicht mit Filterfasern, die nicht mehr entfernt werden können, verunreinigt sind. Diese Glasfilternutschen sind beim Arbeiten mit hochmolekularen unlöslichen Substanzen sehr wertvoll.

Digitized by Google

sich bei 14tägigem Kochen vollständig auf und unterscheidet sich dadurch von dem Polyoxymethylen-dimethyläther, der völlig unlöslich ist, bzw. sich in δ-Polyoxymethylen umwandelt. Beim Kochen mit Natriumsulfitlösung, weiter beim Kochen mit Borax oder verdünnter Natronlauge geht ein Teil in Lösung. Danach ist nicht, wie Auerbach und Barschall meinten, das Herauslösen eines Teiles des Produktes charakteristisch für die Sulfitlösung, sondern diese Reaktion beruht auf einer Wirkung des Alkalis. Mit ammoniakalischer Silbernitratlösung wird es wie das β-Produkt langsam oxydiert, rascher bei Zusatz von Alkali.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wird das Produkt quantitativ in Methylendiacetat aufgespalten.

4. Nachweis von Methylalkohol im γ-Polyoxymethylen.

In der I. Mittlg. über das γ-Polyoxymethylen wurde gemeinsam mit M. Lüthy der Methylalkoholgehalt der Produkte so nachgewiesen, daß diese erst mit verd. Salzsäure gespalten wurden; dann wurde durch Zusatz von Anilin der Formaldehyd gebunden und der Methylalkohol abdestilliert. Im Destillat konnte dann durch Schütteln mit Paranitrobenzoylchlorid und Natronlauge Methylalkohol als Nitrobenzoesäureester nachgewiesen werden.

Diese Methode ist zu einer quantitativen Methylalkoholbestimmung nicht geeignet. Bei der Durchführung des Methylalkoholnachweises muß vorsichtig verfahren werden, da beim langen Kochen mit Säuren Formaldehyd infolge einer Canizzaroschen Umlagerung spurweise in Methylalkohol übergeht. H. Johner hat deshalb diesen Methylalkoholnachweis in γ-Polyoxymethylen weiter ausgearbeitet. Dabei wurde zuerst bei reinem α-Polyoxymethylen die Spaltung mit 0,1 n-Salzsäure untersucht und nachgewiesen, daß hier nur spurweise Methylalkohol entsteht. Erhitzt man reines α-Polyoxymethylen dagegen mit 1,0 n-Salzsäure, so läßt sich bei längerem Kochen etwas Methylalkohol nachweisen. Zur quantitativen Bestimmung des Methylalkohols in den hochmolekularen Polyoxymethylendimethyläthern wurde nach vorsichtiger Spaltung durch Kochen mit 0,1 n-Salzsäure der Formaldehyd an reine Sulfanilsäure gebunden, und dann der Methylalkohol abdestilliert. Im Destillat konnte er durch Titrieren mit Kaliumpermanganat bestimmt werden; nach dieser Methode kann man auf 0,3—0,5 Proc. genaue Werte erhalten.[1])

[1]) Diese Methode ist in der Dissertation Johner genauer beschrieben.

Digitized by Google

5. Darstellung von γ-Polyoxymethylen. (Polyoxymethylen-dimethyläther mit einem Polymerisationsgrad > 100.)

a) *Herstellung durch Extraktion von β + γ-Polyoxymethylen mit konz. Natriumsulfitlösung in der Kälte.*

Frisch hergestelltes, gut ausgewaschenes β + γ-Polyoxymethylengemisch (schwefelsäurehaltige Polyoxymethylendimethyläther) wird nach der Vorschrift von Auerbach und Barschall mit konz. Natriumsulfitlösung geschüttelt. Das Produkt wird im Vakuum getrocknet und dann analysiert.

0,2640, 0,3875, 0,2230 g Subst.: 169,6, 248,2, 143,0 ccm $^n/_{10}$-Jod. CH_2O: 96,4, 96,3, 96,2 Proc.

6,00, 6,00 g Subst.: 3,21, 0,60 ccm $^n/_{10}$-Jod, 50,03, 59,27 ccm $^n/_2$-$KMnO_4$. CH_3OCH_3: 1,6, 1,9 Proc.

Aus diesem γ-Polyoxymethylen können durch Kochen mit heißem Wasser etwa $^1/_2$ Proc. niedermolekulare Dimethyläther herausgelöst werden, die beim Abkühlen auskrystallisieren. Dieses Gemisch schmilzt unscharf zwischen 50 und 80°. Durch fraktionierte Krystallisation aus heißem Wasser kann es in höher und tiefer schmelzende Teile zerlegt werden.

b) *Herstellung durch Kochen von β + γ-Polyoxymethylen mit Natriumsulfitlösung.*

Beim Kochen mit konz. Natriumsulfitlösung nach der Vorschrift von Auerbach und Barschall geht wie mit kaltem Sulfit 1 Teil in Lösung; der unlösliche Teil besteht aus γ-Polyoxymethylen. Aus der kochenden Sulfitlösung fallen beim Abkühlen, wie schon M. Lüthy nachwies, niedermolekulare lösliche Polyoxymethylen-dimethyläther in geringer Menge aus. Das Rohprodukt kann durch Umkrystallisieren aus Wasser in Fraktionen von verschiedenen Schmelzpunkten zerlegt werden. Eine Fraktion, die besonders reichlich entsteht, hat dabei die früher angegebene Zusammensetzung[1]), aber sicher liegt hier noch kein ein-

[1]) H. Staudinger u. M. Lüthy, Helv. VIII, 63 (1925).

Digitized by Google

heitlicher Körper vor, sondern ein Gemisch des Dodecaoxymethylen-dimethyläthers, mit den nächst höheren und niedrigeren Produkten.

Das unlösliche γ-Polyoxymethylen hat nach dem Trocknen im Vakuum bei 100° folgende Zusammensetzung:

0,5382, 0,1901 g Subst.: 351,0, 124,0 ccm $^n/_{10}$-Jod.
CH_2O: 97,9, 97,9 Proc.

6,00 g Subst.: 0,70 ccm $^n/_{10}$-Jod, 38,04 ccm $^n/_2$-$KMnO_4$.
CH_3OCH_3: 1,2 Proc.

Der Methylalkoholgehalt ist etwas geringer, als der des in der Kälte hergestellten Produktes, der Formaldehydgehalt etwas höher und dies ist verständlich, weil die geringen Mengen der löslichen Polyoxymethylen-dimethyläther entfernt sind.

c) *Darstellung von γ-Polyoxymethylen durch langes Kochen von $\beta + \gamma$-Polyoxymethylen mit verdünntem Alkali.*

80 g β- und γ-Polyoxymethylengemisch (schwefelsäurehaltige Polyoxymethylen-dimethyläther) wurden mit 1 Liter Wasser unter Zusatz von 3 g Borax 10 Tage gekocht; um das starke Schäumen zu vermeiden, wurden 10 ccm reines Toluol zugegeben. Das unlösliche γ-Polyoxymethylen (Ausbeute: 42,3 g = 54 Proc.) wurde abfiltriert, gut ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Nach folgender Analyse ist es besonders formaldehydreich und dimethylätherarm.

3,188 g Subst.: 209,2 ccm $^n/_{10}$-Jod.
$(CH_2O)_{100}CH_3OCH_3$ Ber. CH_2O 98,5 Gef. CH_2O 98,5.

6,00 g Subst.: 3,91 ccm $^n/_{10}$-Jod, 33,97 ccm $^n/_2$-$KMnO_4$.
$(CH_2O)_{100}CH_3OCH_3$ Ber. CH_2O 1,5 Gef. CH_2O 1,1.

Das Filtrat ist tiefgelb gefärbt und hat einen karamellartigen Geruch. Beim Eindampfen blieb ein dickflüssiger brauner Rückstand (26 g), der mit Phenylhydrazin reagierte und sich benzoylieren ließ, aber keine krystallisierten Produkte lieferte.

60 g β- und γ-Polyoxymethylen wurden in einem Kupferkolben 10 Tage lang mit der Lösung von 11 g Ätzkali in 500 ccm Wasser erhitzt, wobei 10 ccm Toluol zugegeben werden, um das Schäumen zu vermeiden. Hier wurde ein viel größerer Teil gelöst; die Ausbeute an ungelöstem γ-Polyoxymethylen betrug nur 20 g = 30 Proc. Die alkalische Lösung war auch hier tiefgelb gefärbt und ergab beim Eindampfen ein sirupartiges Gemisch von Kohlehydraten.

Digitized by Google

d) *Eigenschaften des γ-Polyoxymethylens.*

Beim Erhitzen zeigen die nach verschiedenen Methoden hergestellten γ-Polyoxymethylene geringe Unterschiede. Das Produkt, das durch Extrahieren mit kalter Sulfitlösung hergestellt wurde, das also noch niedere Polyoxymethylen-dimethyläther enthält, zersetzt sich schon bei 150 bis 160° unter teilweisem Schmelzen. Das Produkt, das durch Extrahieren mit kochender Sulfitlösung gewonnen wurde, bei dem also die niederen Polyoxymethylen-dimethyläther fehlen, zersetzt sich, ohne zu schmelzen zwischen 160—180° unter Formaldehydentwicklung. Das nach der Analyse sehr formaldehydreiche, also sehr hochmolekulare Produkt, das durch Extraktion mit Borax oder Alkali hergestellt ist, zersetzt sich, ohne zu schmelzen zwischen 190—210°. Es ist dies der höchste Zersetzungspunkt, der bei einem Polyoxymethylenderivat, das noch eine unveränderte Polyoxymethylenkette enthält, beobachtet wurde. Bei völlig reinen Produkten, z. B. solchen, die durch Elektrodialyse von Verunreinigungen befreit wurden, bleibt nach der Zersetzung kein Rückstand, zum Unterschied von δ-Polyoxymethylen. Beim Zersetzen im Reagenzrohr tritt dabei nur eine geringe Polymerisation des Formaldehydgases ein, zum Unterschied vom β-Polyoxymethylen. In bezug auf die anderen Reaktionen verhalten sich die verschiedenen γ-Polyoxymethylene völlig gleich, nur daß das höchst schmelzende Polyoxymethylen immer etwas langsamer reagiert als die niedriger schmelzenden. So wird es durch verdünnte Salzsäure besonders langsam aufgespalten.

Die auf verschiedene Weise hergestellten γ-Polyoxymethylene werden beim Trocknen über Phosphorpentoxyd bei Atmosphärendruck, sowie im Vakuum rasch gewichtskonstant, zum Unterschied von α- und besonders vom β-Produkt. In Sulfitlösung wie Natronlauge sind sie unlöslich, und unterscheiden sich darin charakteristisch von dem α- und β-Polyoxymethylen. Durch vierstündiges Kochen mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid geht das γ-Polyoxymethylen völlig in Lösung, unter Bildung von

Digitized by Google

Methylendiacetat. Ob noch Nebenprodukte entstehen, wurde hier nicht genauer untersucht.

Mit ammoniakalischer Silbernitratlösung reagieren die hochmolekularen γ-Polyoxymethylen-dimethyläther nicht, auch nicht in der Hitze; sehr langsam erfolgt Reduktion bei Zusatz von Alkali.[1]) Dies ist ein wichtiger Unterschied gegenüber dem α- und β-Polyoxymethylen. Es geht daraus hervor, daß die Reduktion am Ende der Kette einsetzt.

Mit basischen Farbstoffen, Methylenblau, färbt sich das γ-Polyoxymethylen zum Unterschied von β-Polyoxymethylen nicht an. Dagegen wird es mit Kongorot, einem sauren Farbstoff, in der Kälte angefärbt. α- und β-Polyoxymethylen werden durch Behandeln mit sauren Farbstoffen zersetzt.

In organischen Lösungsmitteln, wie Pyridin, Xylol und Benzol sind sie völlig unlöslich, ebenso in kochendem Wasser. Bei dem in der Kälte hergestellten γ-Polyoxymethylen können durch kochendes Wasser, wie erwähnt, die geringen Mengen löslicher Dimethyläther, extrahiert werden.

e) *Verhalten des γ-Polyoxymethylens beim Sublimieren im evakuierten Rohr.*

Die Versuchsanordnung ist dieselbe wie beim α-Polyoxymethylen.[2]) Bei 100° sublimiert nur ein sehr geringer Teil des γ-Polyoxymethylens. Im kalten Teil des Rohrs schlägt sich eine geringe Menge eines sulfitlöslichen Produktes nieder. In demselben konnte kein Trioxymethylen nachgewiesen werden. Der größte Teil des γ-Polyoxymethylens bleibt also unverändert, während β-Polyoxymethylen völlig sublimiert. Befeuchtet man das γ-Polyoxymethylen mit Spuren von Schwefelsäure, oder läßt einen Hauch von Schwefeltrioxyd darauf sich niederschlagen, dann verläuft der Sublimationsversuch ähnlich wie beim β-Polyoxymethylen. Es sublimiert die Hauptmenge über, im Rohr bleibt ein geringer, brauner flüssiger Rückstand, in dem Ameisensäure nachgewiesen werden konnte. Das Sublimat besteht aus Krusten, die sich in Natronlauge größtenteils lösen.

---

[1]) Beim Erwärmen mit ammoniakalischer alkalischer Silbernitratlösung tritt rasch Reduktion ein.

[2]) Vgl. S. 253.

Digitized by Google

Polyoxymethylen-diäthyläther und Polyoxymethylen-dipropyläther.

Sind die Anschauungen über den Bau des γ-Polyoxymethylens zutreffend, stellt dasselbe also einen Polyoxymethylen-dimethyläther dar, so muß aus einer konzentrierten Formaldehydlösung nach Zusatz von Äthyl- bzw. Propylalkohol durch konz. Schwefelsäure hochmolekularer Polyoxymethylen-diäthyl- und Dipropyl-äther zu gewinnen sein. Das ist auch der Fall. Der primär entstehende Niederschlag enthält natürlich ein Gemisch von verschiedenen Polyoxymethylenderivaten, neben Äthern auch Hydrate usw. Beim Behandeln mit Natriumsulfit- bzw. Natronlauge bleiben die Äther ungelöst. Um in diesen die Äthyl- bzw. die Propylgruppe nachzuweisen, wird mit Salzsäure gespalten, der Formaldehyd an sulfanilsaures Natron gebunden und die Alkohole dann abdestilliert. Im Destillat konnte mittels p-Nitrobenzoylchlorid Äthylalkohol als p-Nitrobenzoesäureäthylester vom Schmelzp. 55—56°, Propylalkohol als p-Nitrobenzoesäurepropylester vom Schmelzpunkt 36—37° nachgewiesen werden. Die Ester sind nicht ganz rein, sie enthalten wahrscheinlich Spuren von p-Nitrobenzoesäuremethylestern. Möglicherweise wird beim Fällen mit konz. Schwefelsäure ein kleiner Teil Formaldehyd nach der Canizzaroschen Reaktion umgelagert, und so Methylalkohol gebildet.

Polyoxymethylen-äthyläther.

Zu 100 ccm einer 35 proc. Formaldehydlösung wird 10 ccm Äthylalkohol zugegeben, und durch Zusatz von 40 ccm konz. Schwefelsäure als Gemisch der Polyoxymethylene ausgeschieden. Ausbeute nach eintägigem Stehen 20 g = 55 Proc. Das Produkt wurde mit konz. Natriumsulfitlösung in der Kälte ausgeschüttelt, wobei ungefähr die Hälfte gelöst wurde. Zum Nachweis des Äthylalkohols wurde der Polyoxymethylen-diäthyläther eine Woche bei 80 bis 100° im Vakuum getrocknet, um sämtlichen adsorbierten Alkohol zu entfernen. 30 g eines so vorbereiteten Pro-

Digitized by Google

duktes wurden mit 500 ccm 5 n-Salzsäure durch zweitägiges Kochen zersetzt, dann der gebildete Alkohol nebst einem Teil des Formaldehyds abdestilliert. Das Destillat wurde mit 200 g sulfanilsaurem Natron versetzt und durch zwölfstündiges Kochen der Formaldehyd völlig gebunden. Dann wurde der Alkohol abdestilliert und durch Schütteln mit p-Nitrobenzoylchlorid und Natronlauge in den p-Nitrobenzoesäureester übergeführt. Als anfangs unscharf schmelzendes Produkt schmilzt es nach dem Umkrystallisieren bei 55—56° statt bei 57°. Zur quantitativen Bestimmung des Äthylalkoholgehalts wurden 6 g Polyoxymethylendiäthyläther mit 300 ccm Salzsäure zersetzt, der Formaldehyd wieder an sulfanilsaures Natron gebunden, der Alkohol abdestilliert und mit Kaliumpermanganat oxydiert.

Zur Oxydation wurden verbraucht:

58,38 ccm $^1/_{10}$ $KMnO_4$ $C_2H_5—O—C_2H_5$-Gehalt gef. 2,9 Proc.
63,69 ccm $^1/_{10}$ $KMnO_4$ $C_2H_5—O—C_2H_5$-Gehalt gef. 3,0 Proc.

Wird der Polyoxymethylendiäthyläther durch Behandeln mit Natriumsulfitlösung in der Hitze hergestellt, so werden auch hier wieder die niedermolekularen Anteile entfernt. Das unlösliche Produkt ist äthoxylärmer, hat also ein höheres Durchschnittsmolekulargewicht.

Bei Zersetzen von 6 g wurden 33,61 ccm $KMnO_4$-Lösung verbraucht, $C_2H_5—O—C_2H_5$-Gehalt gef.: = 1,7 Proc.

Polyoxymethylen-propyläther.

Es wurde hier wie bei der Diäthylätherherstellung verfahren. In dem in Sulfit unlöslichen Polyoxymethylendipropyläther wurde Propylalkohol in der gleichen Weise wie dort nachgewiesen. Der erhaltene p-Nitrobenzoesäurepropylester schmolz bei 34°, reiner Ester bei 36—37°[1]) Mischprobe 35—37°.

[1]) In der Literatur ist der Schmelzpunkt mit 35° angegeben.

Digitized by Google

VII. Über das δ-Polyoxymethylen.

Teilweise umgelagerte, hochmolekulare Polyoxymethylen-dimethyläther;

von H. Staudinger u. R. Signer.

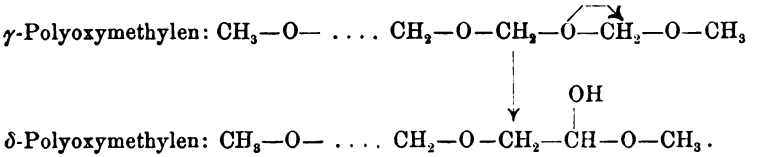
Als δ-Polyoxymethylen bezeichnen Auerbach und Barschall[1]) ein Produkt, das bei langem Kochen von γ-Polyoxymethylen, d. h. Polyoxymethylen-dimethyläther mit Wasser entsteht. Zum Unterschied von den übrigen Polyoxymethylenen zersetzt es sich erst *über* dem Schmelzpunkt und zwar bei 169—170°; es ist praktisch fast unlöslich und gibt — und das ist nach Auerbach und Barschall die auffallendste Eigenschaft — beim Verdampfen nicht Formaldehyd ab, sondern polymere Moleküle.

Diese Angaben sind in manchen Beziehungen zu korrigieren. Auerbach und Barschall sehen auf Grund einer Elementaranalyse das δ-Polyoxymethylen als einen reinen polymeren Formaldehyd an. Dies ist nicht richtig. Die Elementaranalyse kann hier nichts aussagen, gerade so wenig wie bei den übrigen Polyoxymethylenen. Spaltet man das δ-Polyoxymethylen durch langes Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, so erhält man als Spaltprodukte neben Formaldehyd geringe Mengen Methylalkohol und zwar etwa 1 Proc. Dimethyläther und 92—96 Proc. Formaldehyd. Die Differenz von einigen Procenten ist nicht durch einen Analysenfehler bedingt, sondern rührt davon her, daß die Substanz nicht quantitativ aus Formaldehyd und Dimethyläther besteht, wie das γ-Polyoxymethylen. Bei dem langen Kochen mit Wasser haben sich einige Formaldehydgruppen der Polyoxymethylenkette derart umgelagert, daß aus einer ätherartigen Bindung eine kohlehydratartige entstanden ist; und zwar müssen auf Grund der Analysen 2—4 Proc. eine derartige Umlagerung erfahren haben.

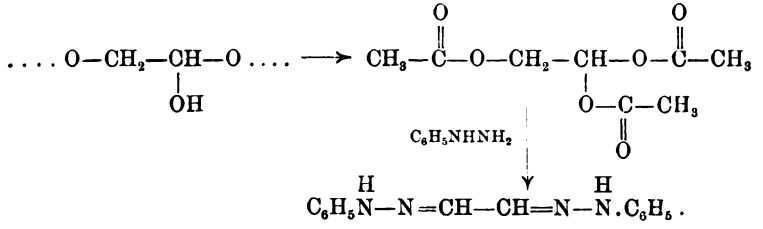
---

[1]) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt **27**, 183 (1907); **47**, 116 (1914); C. **1907**, II, 1734; **1914**, I, 956.

Digitized by Google



Diese Umlagerung kann man dadurch nachweisen, daß beim Kochen mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid nicht nur Methylendiacetat entsteht, sondern höher siedende Produkte, und zwar sollte aus dem formulierten Produkt in geringen Mengen Glykolaldehyd-triacetat entstehen. Dieses ließ sich nicht direkt identifizieren. Durch Kochen mit Phenylhydrazin- bzw. Paranitrophenyl-hydrazinchlorhydrat entstehen daraus Osazone des Glyoxals, die identisch mit den aus synthetischem Material hergestellten Produkten sind.



Damit ist in der Polyoxymethylenkette die Umlagerung der Äthergruppierung in eine Kohlehydratgruppierung *sicher* nachgewiesen. Da bei der Spaltung des δ-Polyoxymethylens mit Essigsäureanhydrid außer dem Glykolaldehyd-triacetat auch noch höher siedende Produkte entstehen, die bisher nicht untersucht wurden, ist es wahrscheinlich, daß nicht nur eine, sondern auch mehrere benachbarte Formaldehydgruppen die Umlagerung in eine Kohlehydratgruppierung erleiden.[1])

In dem δ-Polyoxymethylen liegen nun nicht etwa Gemische von Polyoxymethylenen mit kohlehydratähnlichen Stoffen vor, denn letztere müßten mit heißem Wasser herausgewaschen worden sein. Es ist vielmehr diese Umlagerung *in* den langen Molekülen der Polyoxymethylen-dimethyläther

[1]) Andere Polyoxymethylene liefern unter den gleichen Bedingungen Methylendiacetat neben etwas Dioxymethylendiacetat.

Digitized by Google

an einzelnen Stellen eingetreten. Da diese Umwandlung stattfindet, ohne daß das Polyoxymethylen vorher in Lösung geht, so liegt hier eine topochemische Reaktion im Sinne Kohlschütters vor, also eine Umwandlung des festen Produkts. Das Röntgendiagramm des δ-Polyoxymethylens ist dabei nach Untersuchungen von G. Mie und J. Hengstenberg dasselbe wie das der übrigen Polyoxymethylene. Die kleinen Mengen der umgelagerten Gruppen lassen sich also wie die Endgruppen der übrigen Polyoxymethylene bei der Untersuchung des Krystallaufbaus durch Röntgenstrahlen nicht erkennen.

Die Beobachtungen von Auerbach und Barschall werden nun verständlich und die Unterschiede des δ-Polyoxymethylens von den übrigen Produkten sind nun auf Grund seiner Konstitution leicht zu verstehen. Es ist das einzige der von Auerbach und Barschall untersuchten Polyoxymethylene, das unterhalb des Zersetzungspunktes schmilzt. Das Schmelzen wird durch die Kohlehydratgruppierung verursacht. Die anderen Polyoxymethylene zerfallen, wenn man das Krystallgitter durch Erwärmen zerstört, unter Entwicklung von monomerem Formaldehyd. Dieses Produkt dagegen entwickelt nicht reinen monomeren Formaldehyd, sondern neben gasförmigem Formaldehyd entsteht eine geringe Menge nicht flüchtiger, karamellartig riechender Zersetzungsprodukte, die von der Kohlehydratgruppierung im Molekül herrühren und die den Schmelzpunkt herabdrücken. Die auffallenden Abweichungen bei der Dampfdichtebestimmung von Auerbach und Barschall sind also darauf zurückzuführen, daß das Produkt nicht ohne Rückstand sich zersetzt; letzteres haben Auerbach und Barschall, wie es scheint, bei ihren Beobachtungen übersehen.

Dieses δ-Polyoxymethylen bildet sich nur aus dem γ-Produkt beim langen Kochen mit Wasser, also nur aus dem Polyoxymethylendimethyläther, nicht aber aus den Hydraten, also aus den α- und β-Polyoxymethylenen, weil letztere unter Aufspaltung in monomeren Formaldehyd gelöst werden, während das γ-Polyoxymethylen infolge des Fehlens einer endständigen Hydroxylgruppe in kochendem Wasser unlöslich ist. Ist die wäßrige Lösung schwach sauer, so wird das

Digitized by Google

γ-Polyoxymethylen nicht umgelagert, sondern die Kette wird in Formaldehyd gespalten. Deshalb bildet sich auch aus dem $\beta + \gamma$-Gemisch beim Kochen mit Wasser kein δ-Polyoxymethylen, weil die in diesem Produkt enthaltene Schwefelsäure schon zur Spaltung der Kette ausreicht. Erneuert man dagegen nach kurzem Kochen des $\beta + \gamma$-Gemisches häufig das Wasser und entfernt so die abgespaltene Schwefelsäure, dann wird das γ-Polyoxymethylen nicht aufgespalten und lagert sich in das δ-Produkt um.

Auffallend ist, daß beim Kochen mit Natronlauge das δ-Polyoxymethylen aus dem γ-Produkt nicht entsteht, obwohl man annehmen sollte, das Alkali begünstige die Umlagerung. Es werden dabei lediglich die niedermolekularen Bestandteile entfernt, so daß das mit Alkali behandelte γ-Produkt, wie im Abschnitt VI erwähnt, ein ganz besonders hochmolekulares Produkt darstellt. In der alkalischen Lösung befinden sich dann zuckerähnliche, karamellartig riechende Stoffe. Man kann sich die Reaktion so vorstellen, daß die kohlehydratartigen Gruppen aus den Polyoxymethylenketten herausgespalten werden.[1])

Die teilweise Umlagerung der Polyoxymethylenkette in Kohlehydrat-Gruppierung beobachtet man auch, wie in einem früheren Abschnitt gezeigt wurde, beim Erhitzen der unlöslichen Polyoxymethylendiacetate und zwar kann sie auch dort wieder durch dieselben Kriterien festgestellt werden, daß nämlich beim Erhitzen und Sublimieren ein nicht flüchtiger, karamellartig riechender Rückstand bleibt, und daß die Werte der Formaldehyd- und Essigsäureanhydridbestimmung nicht völlig auf 100 Proc. stimmen.[2])

Versuchsteil.

Herstellung des δ-Polyoxymethylens durch Kochen mit Wasser.

Entsprechend den Angaben von Auerbach und Barschall wurde γ-Polyoxymethylen (etwa 50 g) mit 2 Liter Wasser 14 Tage lang gekocht und dabei das Wasser täglich abfiltriert und erneuert. In den letzten 8 Tagen wurde das Wasser nur zweimal erneuert. Es wurden so 30—40 Proc. des angewandten γ-Polyoxymethylens als Rückstand erhalten. Nach der Analyse hat das Produkt folgenden Formaldehydgehalt:

---

[1]) Das δ-Polyoxymethylen müßte demnach beim Kochen mit Alkali unter Abspaltung der kohlehydratartigen Gruppen in γ-Polyoxymethylen verwandelt werden. Darüber sind weitere Untersuchungen geplant.

[2]) Das ε-Polyoxymethylen, das Hammick und Boeree, Journ. Chem. Soc. 121, 2738 (1922) durch öftere Sublimation von Trioxymethylen erhalten haben, ist möglicherweise auch ein δ-Produkt.

Digitized by Google

0,3582, 0,4299 g Subst.: 230,4, 277,2 ccm $^n/_{10}$-Jod.
CH_2O: 96,5; 96,8 %.

Ein gleich hergestelltes Produkt zeigte folgende Zusammensetzung:

0,3385, 0,2855 g Subst.: 216,0, 182,5 ccm $^n/_{10}$-Jod. — 6,0 g Subst.: 8,70 ccm $^n/_{10}$-Jod u. 37,06 ccm $^n/_2$-$KMnO_4$.
CH_2O: 95,7, 95,9 %. CH_3OCH_3: 1,1 %.

Herstellung von δ-Polyoxymethylen durch Kochen des $\beta + \gamma$-Gemisches mit Wasser.

120 g gut ausgewaschenes $\beta + \gamma$-Polyoxymethylengemisch werden mit 700 ccm Wasser unter Zusatz von 10 ccm Toluol, um das Schäumen zu vermeiden, 50 Stunden zum Sieden erhitzt, hierauf wird die wäßrige Flüssigkeit abdekandiert. In derselben läßt sich mit Bariumchlorid reichlich Schwefelsäure nachweisen. Beim nochmaligen 50stündigen Erhitzen mit Wasser unter den gleichen Bedingungen enthält die Flüssigkeit nur noch Spuren von Schwefelsäure. Es wird dann noch zweimal mit Wasser je 50 Stunden und schließlich mit einer neuen Menge Wasser 14 Tage gekocht. Ausbeute an δ-Polyoxymethylen 38 g. Das so hergestellte Produkt ist besonders formaldehydarm.

0,2442, 0,4339 g Subst.: 149,6, 264,8 ccm $^n/_{10}$-Jod.
CH_2O: 91,9, 91,6 %.

Eigenschaften des δ-Polyoxymethylens.

Die δ-Polyoxymethylene werden wie die Polyoxymethylen-dimethyläther zum Unterschied von $\alpha + \beta$-Polyoxymethylen im Vakuum rasch gewichtskonstant. Beim Erhitzen auf 150—170° schmilzt das Produkt unter Formaldehyd-Entwicklung zusammen, bei höherem Erhitzen färbt sich der geschmolzene Rückstand gelb, dann braun und verkohlt schließlich. Dabei tritt ein karamellartiger Geruch auf. In kochender Sulfitlösung ist das δ-Polyoxymethylen wie das γ-Polyoxymethylen unlöslich.

Nachweis der C—C-Bindungen im δ-Polyoxymethylen.

a) *Aufspaltung des δ-Polyoxymethylens durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid.*

30 g δ-Polyoxymethylen (1 Mol) wurden mit 155 g Essigsäureanhydrid (1,5 Mol) 50 Stunden am Rückflußkühler ge-

Digitized by Google

kocht. Dabei ging der größte Teil in Lösung. Das ungelöste Produkt wurde abfiltriert und mit Äther gewaschen. Es besteht nach einer Analyse aus hochmolekularem Polyoxymethylendiacetat. Doch wurde dasselbe bis jetzt nicht weiter untersucht.

65 g der flüssigen Anteile wurden im Vakuum bei 13 mm unter Anwendung eines Widmerschen[1]) Fraktionieraufsatzes destilliert. Dabei ging der größte Teil zwischen 30 und 60° über und bestand aus einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Oxymethylen-diacetat. 3,3 g höher siedende Anteile wurden im Vakuum bei 0,7—1 mm fraktioniert und dabei folgende Fraktionen erhalten:

1. 68— 72° = 0,4 g: Methylendiacetat und Glykolaldehyd-triacetat.
2. 75— 85° = 0,8 g: vor allem Glykolaldehyd-triacetat.
3. 85—120° = 1 g: Glykolaldehyd-triacetat und Acetate von höheren Kohlehydraten.
4. Rückstand = 0,8 g Acetate höherer Kohlehydrate.

Zur Identifizierung des Glykoladehyd-triacetats wurde mit einer wäßrigen Lösung von p-Nitrophenylhydrazin eine Stunde zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbte sich rot; nach 20 Minuten schieden sich rotbraune Krystalle aus, aus denen durch Kochen mit Benzol und Umkrystallisieren aus Nitrobenzol das Glyoxal-p-nitrophenylosazon vom Schmelzpunkt 310—311° gewonnen werden konnte. Mischprobe mit einem bei 311° schmelzenden Produkt = 310—311°.

4,967 mg Subst.: 9,410 mg CO_2, 1,74 mg H_2O. — 2,275 mg Subst.: 0,514 ccm N (20°, 726 mm).

Für $C_{14}H_{12}O_4N_4$	Ber.	C 51,2	H 3,7	N 25,6
	Gef.	„ 51,86	„ 3,92	„ 25,14.

Weiter wurde durch 20stündiges Kochen mit einer wäßrigen Lösung von Phenylhydrazin-chlorhydrat das Glyoxalosazon gewonnen, das nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 167—168° schmolz. Mischprobe mit einem bei 169° schmelzenden Osazon: Schmelzpunkt = 168—169°.

Aus der 3. Fraktion schieden sich beim Stehen einige Krystalle aus, die aber noch nicht weiter untersucht wurden, ebenso wie der Rückstand.

[1]) Helv. 7, 59—61 (1924).

Digitized by Google

VIII. Über die Polyoxymethylen-dihydrate.

Von H. Staudinger, R. Signer, H. Johner, O. Schweitzer und W. Kern.

1. Beständigkeit der Polyoxymethylen-dihydrate.

Die Polyoxymethylen-dihydrate bilden wie die Polyoxymethylen-dimethyläther und die Polyoxymethylen-diacetate eine polymerhomologe Reihe. Nur sind hier zum Unterschied von diesen Reihen keine Vertreter in reinem Zustand isoliert, da die Verbindungen zu unbeständig sind; auch die niedrigsten Glieder sind nicht als reine und einheitliche Stoffe zu erhalten, wie eine Untersuchung von W. Kern zeigte.

Diese Unbeständigkeit der Polyoxymethylen-dihydrate ist leicht zu verstehen; denn sie sind, wie das Anfangsglied der Reihe, das Methylen-dihydrat, leicht zersetzlich. Sie können als Derivate des Methylen-methylätherhydrats aufgefaßt werden. Wie dieses leicht in Formaldehyd und Methylalkohol zerfällt bzw. mit Wasser leicht in Methylen-dihydrat übergeht, so zersetzen sich auch die höheren Glieder unter Abspaltung von Formaldehyd in das nächst niedere Glied und dieses kann natürlich wieder dieselbe Spaltung erleiden. Vergleiche Gleichung 2. Zwischen dem Methylen-methyläther-hydrat und Wasser einerseits und Methylen-dihydrat und Methylalkohol andererseits besteht ein Gleichgewicht, das leicht verschiebbar ist. Vgl. Gleichung 1. Das gleiche ist zwischen Polyoxymethylen-dihydraten und den Zerfallsprodukten der Fall. Deshalb gehen die höheren Glieder beim Verdünnen der Lösung unter Abspaltung von Methylenhydrat in niedere über, während sich beim Konzentrieren der Lösung aus den niederen Gliedern unter Anlagerung von Formaldehyd höhere bilden. Wahrscheinlich sind auch noch andere Kondensationsvorgänge möglich, es können nämlich Polyoxymethylen-dihydrate unter Wasserabspaltung reagieren und so sich höhermolekulare Produkte bilden. Vgl. Gleichung 3. Schließlich kann sich Formaldehyd, wie andere ungesättigte Verbindungen derart polymerisieren, daß zahlreiche Grundmoleküle sich aneinander lagern, und

Digitized by Google

an die Enden der langen Kette zur Absättigung der Endvalenzen sich Wasser anlagert.

1. $CH_2\langle^{OCH_3}_{OH} \rightleftarrows CH_2{=}O \rightleftarrows CH_2\langle^{OH}_{OH}$

2. $CH_2\langle^{OCH_2.(OCH_2)_xOH}_{OH} + H_2O \rightleftarrows CH_2\langle^{OH}_{OH} + HOCH_2(OCH_2)_xOH$

3. $HO.CH_2.O.(CH_2O)_x.CH_2.OH + HO.CH_2.O.(CH_2O)_x.OH$

$$\downarrow$$

$HO.CH_2.O.(CH_2O)_x.CH_2.O{-}CH_2.O.(CH_2O)_x.OH + H_2O.$

Beim Erhitzen mit Wasser sind die Polyoxymethylen-dihydrate leicht spaltbar. Spuren von Säuren oder Alkalien wirken dabei katalytisch.

Da die genannten Reaktionen alle außerordentlich leicht eintreten, sind niedermolekulare reine einheitliche Polyoxymethylen-dihydrate nicht zu erhalten, zum Unterschied von den beständigen Dimethyläthern und Diacetaten.

Über die physikalischen Eigenschaften der Polyoxymethylen-dihydrate kann man trotzdem ein Bild gewinnen durch Vergleich mit den Polyoxymethylen-dimethyläthern und den Polyoxymethylen-diacetaten, denn man weiß aus einem Vergleich z. B. der Glykoläther und Glykolacetate mit den Glykolen, wie sich die Eigenschaften ändern, wenn Ester- oder Äthergruppen durch eine Hydroxylgruppe ersetzt werden. Die niederen Glieder der Polyoxymethylen-dihydrate mit etwa 1—5 Formaldehyd in der Kette sind danach in Wasser löslich, in Benzol als Hydroxylverbindungen schwer löslich. Sie lassen sich aus einer Formaldehydlösung, in der sie enthalten sind, durch Äther extrahieren. Bei den höheren Gliedern nimmt die Löslichkeit in Wasser und Äther ab, in Aceton dagegen können Polyoxymethylen-dihydrate mit etwa 8 Molen Formaldehyd noch gelöst werden.

Der Schmelzpunkt der Hydrate ist sicher höher als der der entsprechenden Dimethyläther- und Acetate, da Hydroxylverbindungen im allgemeinen höher als Äther und Ester schmelzen. Infolge der Zersetzlichkeit tritt allerdings bei den höhermolekularen Produkten vor Erreichung des

Digitized by Google

Schmelzpunktes schon Zersetzung unter Formaldehydabspaltung ein, während die entsprechenden Äther und Acetate unzersetzt schmelzen. Die ersten Glieder der Reihe liegen in Formalinlösungen vor, ein Gemisch der höheren Glieder mit 8—20 Formaldehyden in der Kette stellen den Paraformaldehyd dar. Polyoxymethylen-dihydrate mit noch viel längeren Ketten sind im α-Polyoxymethylen enthalten.

Dieser Durchschnitts-Polymerisationsgrad kann durch Bestimmung des Formaldehydgehalts eines Präparates bestimmt werden. Eine direkte Bestimmung des Wassers läßt sich hier nicht durchführen und deshalb sind die Angaben hier nicht so sicher, wie in der Reihe der Polyoxymethylen-diacetate und auch der Polyoxymethylen-dimethyläther.

2. Lösliche Polyoxymethylendihydrate. (Polymerisationsgrad 1—8.)

In einer verdünnten wäßrigen Formalinlösung liegt nach den Untersuchungen von Tollens[1]), Auerbach und Barschall[2]) und anderer Autoren Formaldehyd monomolekular gelöst vor, und zwar als Methylendihydrat.

In einer konzentrierten Lösung hat man früher auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen einen di- oder trimolekularen Formaldehyd angenommen. Zu letzterer Auffassung kamen Auerbach und Barschall auf Grund sehr ausführlicher Berechnungen; sie sagen: „durch die vorhandenen Berechnungen ist es sehr wahrscheinlich gemacht, daß in wäßriger Formalinlösung ein Gleichgewicht zwischen einfachen und trimeren Formaldehyden herrscht.“ Diese Annahme ist unrichtig. Es besteht ein Gleichgewicht zwischen allen niederen löslichen Gliedern der Polyoxymethylen-dihydrate und dem Methylenhydrat; die Molekulargewichtsbestimmungen ergeben auch hier nur Durchschnittswerte. Durch Ausfrieren einer konzentrierten Formalin-

[1]) B. 21, S. 1566, 3503 (1888). Vgl. Kraut, A. 258, S. 100; Litterscheid und Timme, A. 334, S. 1.

[2]) Vgl. Auerbach und Barschall, Arbeiten aus dem kaiserlichen Gesundheitsamt Bd. 22, Heft 3, 1905.

Digitized by Google

lösung werden Gemische der höheren schwer löslichen Glieder der Polyoxymethylen-dihydrate ausgeschieden, also Produkte, die ungefähr 3—8 Formaldehyde enthalten. Solche Gemische sind mehrfach analysiert und als einheitliche Verbindungen betrachtet worden. Wenn man bei solchen Analysen z. B. die Zusammensetzung eines Hexa-oxymethylen-dihydrats findet[1]), so ist dies nur ein Durchschnittswert.

Beim Konzentrieren einer Formaldehydlösung bilden sich infolge der Kondensation immer höhermolekularere Produkte, die schließlich so schwer löslich werden, daß sie ausfallen. In der Wärme sind diese höheren Polyoxymethylen-dihydrate mit 5—10 Formaldehyden in der Kette noch löslich. Beim Abkühlen scheidet sich das Gemisch als scheinbar amorphe Masse gallertartig aus; durch weiteres Eindampfen erhält man schließlich den Paraformaldehyd.

3. Paraformaldehyd. (Polyoxymethylen-dihydrat.) (Polymerisationsgrad 8—50.)

Käuflicher Paraformaldehyd enthält je nach der Darstellung und dem Trocknen 93—99 Proc. Formaldehyd. Er wird durch heißes Wasser völlig gelöst bzw. zersetzt, besteht also aus einem Gemisch von Polyoxymethylen-dihydraten.[2]) Demgemäß ist also dieser Paraformaldehyd ein Gemisch von Polyoxymethylen-dihydraten mit 8 bis etwa 100[3]) Formaldehyd in der Kette. Der Schmelzpunkt der formaldehydreicheren Produkte liegt höher, als der der formaldehydärmeren, bei ersterem bei etwa 160°, bei letzterem bei etwa 140—150°, so daß sich erstere schon vor dem Schmelzen zersetzen.

Über dieses Produkt ist schon vielfach gearbeitet worden. Die Untersuchungen von Auerbach und Bar-

[1]) Vgl. Löseckann, Ch. Z. 1890, S. 1408.

[2]) Bei einigen käuflichen Präparaten sind Spuren in heißem Wasser und Alkalilauge unlöslich; es sind dann in geringen Mengen Spuren von Polyoxymethylen-dimethyläthern beigemengt.

[3]) Die höchstgliedrigen Produkte haben die gleiche Zusammensetzung wie das α-Polyoxymethylen, sind aber leichter löslich als dieses. Der Unterschied beruht auf einer Verschiedenheit in der Größe der Krystallite.

Digitized by Google

schall schlagen dabei einen falschen Gedankengang ein. Sie faßten diese Produkte als Kolloide auf und hielten den verschiedenen Wassergehalt für adsorbiertes Wasser. Sie vergleichen also die Entwässerungs- und Wiederwässerungserscheinungen mit den Vorgängen, wie sie van Bemmelen[1]) gerade in dieser Zeit an Eisenhydroxyd und Kieselsäure studiert hatte. Sie werden also als Fragen behandelt, über die die Kolloidlehre zu entscheiden hat:

„Paraformaldehyd ist also ein amorphes Polymeres des Formaldehyds von unbekannter, aber mindestens dreifacher Molekulargröße und mit einem je nach den inneren und äußeren Umständen schwankenden Gehalt an adsorbiertem Wasser.“

Diese Auffassungen sind unrichtig und haben auch, wie R. Willstätter[2]) nachwies, für die Kieselsäure keine Gültigkeit.

Bei dem Paraformaldehyd, dem Gemisch der Polyoxymethylendihydrate läßt sich hier der Nachweis einwandfrei führen.

Die gallertartige Ausscheidung ist nicht, wie Auerbach und Barschall annehmen, amorph, sondern sie besteht aus einem Gemisch von kleinen Krystallen. Nach röntgenographischen Untersuchungen, die im hiesigen physikalischen Institut von J. Hertlein ausgeführt wurden, geben diese Produkte genau das gleiche Debye-Scherrer-Diagramm, wie die deutlich krystallisierten α-, β- und γ-Polyoxymethylene. Die Polyoxymethylen-Ketten sind also hier nach demselben Bauprinzip zusammengelagert, wie in den gut krystallisierten Produkten und den niedermolekularen Polyoxymethylendiacetaten. Der amorphe Zustand ist nur vorgetäuscht dadurch, daß das ausgeschiedene Produkt aus einem Gemisch von so kleinen Krystallen besteht, daß diese die Größe von Kolloidteilchen haben und deshalb Wasser stark adsorbieren. Wir treffen hier dieselben Verhältnisse, wie bei der Ausscheidung der Polyoxymethylen-diacetate, die auch als scheinbar amorphe

[1]) Vgl. Z. a. Ch. **13**, 233—356 (1897); **18**, 14—36, 98—146 (1898); **20**, 185—211 (1899).

[2]) Vgl. R. Willstätter, H. Kraut und K. Lobinger, Über die einfachsten Kieselsäuren, B. **61**, 2280 (1928).

Digitized by Google

Masse erhalten werden, wenn ein Gemisch der verschiedenen Polymerhomologen aus einem Lösungsmittel auskrystallisiert.

Über die Zusammensetzung des Paraformaldehyds hat schon vor vielen Jahren Delépine[1]) eine Ansicht geäußert, die mit der unsrigen übereinstimmt. Er fand für ein Polyoxymethylen-dihydrat die Zusammensetzung $(CH_2O)_6H_2O$ und betonte, daß diese Formel nicht etwa die Zusammensetzung einer einheitlichen Verbindung wiedergeben soll, sondern einen Durchschnittswert darstelle. Der Paraformaldehyd sei nur ein Glied einer ganzen Reihe von Dehydratationsprodukten des Methylendihydrats.

Diese Auffassung können wir heute beweisen, da die polymerhomologe Reihe der Polyoxymethylen-dihydrate der Reihe der Polyoxymethylen-diacetate und Polyoxymethylendimethyläther an die Seite zu stellen ist.

Wenn wir dabei die eingangs erwähnte Unbeständigkeit der Polyoxymethylen-dihydrate in Betracht ziehen, so können wir die ganzen Erscheinungen, die von Auerbach und Barschall und von anderen Autoren beobachtet und die von uns nachgeprüft wurden und die sich auf die Entwässerung beziehen, chemisch erklären.[2]) *Dabei werden aus niederen Gliedern der Polyoxymethylen-dihydrate durch Kondensation unter Wasserabspaltung höhere Glieder gebildet. Da ein Gemisch von sehr vielen ähnlich gebauten Hydraten vorliegt, so geht der Übergang der niederen Glieder in die höheren nicht sprungweise vor sich, sondern allmählich. Diese kontinuierliche Wasserabgabe ist also hier nicht ein Kriterium, das gegen eine chemische Reaktion sprechen kann.*

α-Polyoxymethylen.

Als α-Polyoxymethylen wird von Auerbach und Barschall[3]) ein Produkt bezeichnet, das durch Fällen von

[1]) Bl. (3) **17**, 856 (1897).

[2]) Nach unseren Versuchen ist die Wasseraufnahme eines getrockneten Präparates gering, sie entspricht nicht der Menge des abgegebenen Wassers, wie es sein müßte, wenn die van Bemmelenschen Anschauungen hier zutreffend wären.

[3]) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt **27**, 190 (1907).

Digitized by Google

10 Volumteilen einer 35-proc. reinen methylalkoholfreien Formalinlösung mit einem Volumen konz. Schwefelsäure erhalten wird. Diese Ausfällung des Polyoxymethylens mit Schwefelsäure ist schon von Cambier und Brouchet[1]) beobachtet worden. Man erhält es als weißes krystallines Pulver, wenn die Ausscheidung so vorgenommen wird, daß sich die erwärmte Lösung langsam abkühlt. Kühlt man dagegen rasch ab, so erhält man ein schwer filtrierbares Produkt, das im Aussehen dem Paraformaldehyd gleicht.

Das α-Polyoxymethylen wurde von Auerbach und Barschall als polymerer Formaldehyd angesehen; sie sagen:

„Auf Grund von Analysen, nach denen das α-Polyoxymethylen 99,3, 99,5 + 99,2 Proc. Formaldehyd enthält, entspricht seine Zusammensetzung der Formel $(CH_2O)_x$."

Bei unseren Untersuchungen konnten α-Polyoxymethylene erhalten werden, deren Zusammensetzung noch weniger von der eines polymeren Formaldehyds abweicht, die 99,7—99,8 Proc. Formaldehyd enthalten.[2])

Trotzdem das α-Polyoxymethylen fast quantitativ aus Formaldehyd besteht, betrachteten wir es als ein sehr hochmolekulares Polyoxymethylendihydrat, das einen Polymerisationsgrad von > 100 hat, da es dieselben Reaktionen wie die niederen Hydrate zeigt, nur mit dem Unterschied, daß dieselben langsamer eintreten.

Allerdings kann man nicht nachweisen, daß die geringen Mengen Wasser, also 0,1—0,2 Proc. wirklich am Ende der Kette chemisch gebunden sind. Es könnte sich auch hier um adsorbiertes Wasser handeln, oder um geringe Wassermengen, die in den Krystallen eingeschlossen sind.

Die Bestimmung der Molekülgröße ist natürlich nicht möglich. Da aber beim γ-Polyoxymethylen auf Grund des Methoxylgehaltes ein Polymerisationsgrad von mindestens 100 angenommen werden muß, so ist bei dem α-Polyoxy-

[1]) C. r. **119**, 607 (1894).

[2]) Die Romijnsche Bestimmungsmethode für Formaldehyd wurde von R. Signer so ausgebildet, daß der Analysenfehler höchstens 0,2 Proc. beträgt.

Digitized by Google

methylen die gleiche Annahme wahrscheinlich. Dafür spricht weiter, daß der Zersetzungspunkt ungefähr der gleiche ist, wie der der hochmolekularen Polyoxymethylen-dimethyläther; bei beiden Stoffen liegt er über 160°.

Das α-Polyoxymethylen wird, da es viel höher polymerisiert ist, vom Wasser viel langsamer zersetzt, als der Paraformaldehyd mit 95 Proc. Formaldehydgehalt. Beim letzteren werden niedermolekulare Polyoxymethylen-dihydrate in der Hitze gelöst, und im gelösten Zustand erfolgt deren Spaltung sehr rasch. Beim α-Polyoxymethylen sind die sehr großen Moleküle als solche nicht mehr in Wasser löslich. Beim Kochen mit Wasser tritt ein Abbau der Formaldehydketten am Krystall ein; es kann also nur so weit Formaldehyd gelöst werden, als normale Covalenzbindungen gesprengt werden.

Gleiches gilt auch für die Aufspaltung des α-Polyoxymethylens durch Natriumsulfit und Natronlauge. Auch hier werden vom Krystall Formaldehydgruppen unter Sprengung von normalen Covalenzbindungen abgebaut.

5. β-Polyoxymethylen.

Das β-Polyoxymethylen wird nach Auerbach und Barschall beim Zusammenmischen von 10 Vol. reiner methylalkoholfreier Formaldehydlösung mit 4 Vol. konz. Schwefelsäure erhalten. Kühlt man dabei sofort auf tiefe Temperatur, so erhält man eine schwer filtrierbare Ausscheidung von Polyoxymethylen, die dem Paraformaldehyd gleicht.[1]) Je langsamer man abkühlt, um so besser krystallisierte Produkte werden erhalten und, wie schon Auerbach und Barschall angeben, kann man das β-Polyoxymethylen in gut ausgebildeten hexagonalen Tafeln gewinnen, während das α- in kugelförmigen Aggregaten, die keine deutlich ausgebildeten Krystallflächen aufweisen, erhalten wird. Das β-Polyoxymethylen zeigt gegen Natronlauge und Natriumsulfit dieselben Reaktionen, wie das α-Polyoxymethylen. Man kann deshalb annehmen, daß das β-Produkt wie das

[1]) Wie bei der Fällung des α-Polyoxymethylens.

Digitized by Google

α-Produkt aus sehr hochmolekularen Polyoxymethylen-dihydraten besteht. Die geringere Löslichkeit des β-Produktes gegenüber dem λ-Produkt, auf die Auerbach und Barschall hinweisen, findet in der geringeren Oberfläche des letzteren Produktes seine Erklärung. Man könnte die Unterschiede des α- und β-Produktes also weitgehend auf Unterschiede im Krystallbau zurückführen.

Doch bestehen nach Auerbach und Barschall zwischen α- und β-Polyoxymethylen noch andere Unterschiede, die so nicht zu erklären sind. Das β-Produkt hat eine wesentlich höhere Dampftension, als das α-Produkt. Die Polyoxymethylen-Kette spaltet sich also viel leichter in monomeren Formaldehyd, als die des α-Produktes. Weiter lagert sich β-Polyoxymethylen beim langen Stehen teilweise in γ-Polyoxymethylen um, also in hochmolekulare Polyoxymethylen-dimethyläther.

Dieses abweichende Verhalten des β-Polyoxymethylens erklärt sich durch einen geringen Schwefelsäuregehalt des Produktes, der je nach der Darstellung und nach der Art des Auswaschens in weiten Grenzen schwanken kann. Wir fanden maximal 0,2 Proc. und nahmen früher an, daß die Schwefelsäure chemisch gebunden sei, daß also hier infolge der höheren Konzentration der Schwefelsäure eine Veresterung des Polyoxymethylen-hydrats erfolgt sei. Solche Schwefelsäureester wären den hochpolymeren Diacetaten an die Seite zu stellen. Während aber bei den hochpolymeren Diacetaten sicher die chemische Bindung des Essigsäureesters an den Polyoxymethylenen nachgewiesen werden kann, und zwar auf Grund der Existenz der polymerhomologen Reihe, fehlt hier dieses Kriterium. Niedermolekulare Schwefelsäureester der Polyoxymethylen-hydrate sind bisher nicht zu gewinnen.

Bei diesen β-Polyoxymethylenen fehlt weiter das Kriterium, daß sie aus einem Gemisch einheitlicher polymerhomologer Verbindungen bestehen. Beim Auswaschen eines Präparates mit Wasser wird der Schwefelsäuregehalt immer geringer. Chemisch ließe sich dies durch die leichte Verseifbarkeit der esterartig gebundenen Schwefelsäure erklären.[1])

[1]) Auffallend ist, daß Präparate des β-Polyoxymethylens, die bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion im Filtrat ausgewaschen wurden, noch schwefelsäurehaltig sind und nach längerem Stehen bei neuem Auswaschen mit Wasser wieder Schwefelsäure an dieses abgeben.

Digitized by Google

Auf keinen Fall darf also hier aus der Schwefelsäuremenge ein Rückschluß auf die Molekülgröße gezogen werden, wie es bei den Polyoxymethylen-diacetaten und Dimethyläthern möglich ist.

Es ist hier sogar möglich, daß die geringe Menge Schwefelsäure nicht gebunden, sondern nur adsorbiert[1]) oder in den gut ausgebildeten Krystallen eingeschlossen ist.

Die charakteristischen Eigenschaften des β-Produktes werden gerade durch diesen Schwefelsäuregehalt bedingt. Die Bildung des γ-Polyoxymethylens aus β-Polyoxymethylen, die nach unseren Versuchen um so stärker eintritt, je weniger das Produkt ausgewaschen ist, ist darauf zurückzuführen, daß durch Schwefelsäure Formaldehyd nach der Cannizzaroschen Reaktion zu Methylalkohol umgelagert wird, der dann Endgruppen der Formaldehydkette besetzt, so daß in einer topochemischen Umwandlung Polyoxymethylen-dimethyläther entstehen.

Die größere Dampftension des β-Polyoxymethylens, die Auerbach und Barschall so stark auffiel, weil sie im Gegensatz zu der geringen Löslichkeit stand, ist auf den Schwefelsäuregehalt zurückzuführen. Dieser begünstigt die Spaltung der Kette und zum Unterschied von α-Polyoxymethylen ist das β-Polyoxymethylen bei langem Evakuieren bei gewöhnlicher Temperatur völlig zu verflüchtigen. Sublimiert man β-Polyoxymethylen bei höherer Temperatur, so bildet sich wie gesagt das Trioxymethylen. Da die hochmolekularen Polyoxymethylen-diacetate unter Abspaltung von Tetraoxymethylen zerfallen, so könnte man denken, daß in den hochmolekularen Schwefelsäureestern der Polyoxymethylen-dihydrate ein besonderer Bau die Trioxymethylenbildung veranlaßt.[2])

Dies spricht für eine chemische Bindung der Schwefelsäure. Zur Prüfung auf Schwefelsäure wird das β-Polyoxymethylen mit konz. Salpetersäure behandelt und so zerstört.

[1]) Allerdings bleibt dabei unverständlich, warum beim α-Polyoxymethylen, das viel kleiner krystallin ist, die Schwefelsäure leichter entfernt werden kann, als beim gut krystallisierten β-Polyoxymethylen.

[2]) Nach unsereren Versuchen ist für die Trioxymethylenbildung die Anwesenheit von Spuren von Schwefelsäure notwendig; es bildet sich nur aus dem schwefelsäurehaltigen β-Produkt, nicht aus α- oder γ-Polyoxymethylen. Unsere Beobachtungen stimmen also mit denen Pratesis — dem Entdecker des Trioxymethylens — überein [vgl. G. 13, 314 (1883)]. Auerbach und Barschall halten einen solchen

Digitized by Google

Bei der Zersetzung des β-Polyoxymethylens bildet sich ein geringer dunkler Rückstand, der durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Polyoxymethylen entsteht. α-Polyoxymethylen und γ-Polyoxymethylen zersetzen sich ohne Rückstand. Beim Erhitzen des β-Polyoxymethylens polymerisiert sich weiter das Formaldehydgas sofort an den kälteren Teilen des Rohres — man kann so β-Polyoxymethylen im Reagenzglas „sublimieren". Diese rasche Polymerisation ist durch Spuren von H_2SO_4 veranlaßt; α- und γ-Produkte geben beim Verdampfen im Reagenzglas nur ein geringes Sublimat; nach Befeuchten mit etwas konzentrierter Schwefelsäure erfolgt auch hier die Sublimation ähnlich wie beim β-Produkte.

6. Fasern aus Polyoxymethylen.

Ganz besonders charakteristisch ist das Auftreten von Fasern bei der Sublimation des β-Polyoxymethylens neben festen krystallinen Krusten. Diese letzteren wurden früher für γ-Polyoxymethylene angesehen, da sie sich in kalter Natriumsulfit-lösung nicht lösten. Neuere Untersuchungen von O. Schweitzer zeigten aber, daß dieselben in Natronlauge und auch bei längerem Behandeln mit Sulfit in der Wärme größtenteils löslich sind, also aus einem α-Polyoxymethylen bestehen, das infolge seiner kompakten Beschaffenheit eine außerordentlich geringe Oberfläche hat und deshalb sehr langsam angegriffen wird.[1])

Die Fasern des β-Polyoxymethylens, die ersten künstlich hergestellten *organischen Fasern*, besitzen nach den Untersuchungen von Mie und Hengstenberg[2]), über die schon früher berichtet wurde, eine Faserstruktur ähnlich wie die Cellulose.

Nur unterscheiden sich diese Fasern von der Cellulose

Zusatz für unnötig, verwenden aber zur Darstellung des Trioxymethylens β-Polyoxymethylen, das schon schwefelsäurehaltig ist.

[1]) Eventuell liegen Methyläther-hydrate vor, da diese Sublimationsprodukte geringe Mengen Methylalkohol enthalten. Vgl. Dissertation H. Johner, Zürich 1927.

[2]) Ph. Ch. **126**, 425 (1927).

Digitized by Google

unter anderem durch die geringe Haltbarkeit. Beim Liegen wandelt sich das Produkt um, und es entsteht aus der Faser ein Produkt, bei dem die Krystallite regellos angeordnet sind. Diese erste künstliche Faser ist zum Unterschied von der Cellulosefaser zerbrechlich. Solche Fasern wurden bei der Sublimation von α- und γ-Polyoxymethylen nicht beobachtet, sondern nur bei der des β-Polyoxymethylens.

Versuchsteil.

1. Gewinnung niederer Polyoxymethylen-dihydrate durch Extrahieren einer Formalinlösung.

800 ccm 30-proc. CH_2O-Lösung wurden 24 Stunden im Apparat von Kutscher-Steudel extrahiert, wobei sich im Siedegefäß eine Schicht von flüssigen Hydraten abschied, die im Exsiccator über konz. Schwefelsäure aufbewahrt wurde. Nach 24 Stunden erstarrte das Produkt zu einer breiigen Masse, die in siedendem Äther leicht löslich war. Nach 10 Tagen war das Produkt ätherunlöslich geworden, löste sich jedoch noch in siedendem Aceton.

Nach dem Abpressen auf dem Tonteller wurde das ätherlösliche Produkt analysiert (I).

Eine weitere Probe wurde aus Aceton umkrystallisiert, auf dem Tonteller abgepreßt und analysiert (II).

I. 0,2875, 0,2875 g Subst.: 167,1, 167,0 ccm $^n/_{10}$-Jod. — II. 0,1792, 0,1620 g Subst.: 107,1, 96,4 ccm $^n/_{10}$-Jod. 89,3.

$(CH_2O)_5.H_2O$ Ber. CH_2O 89,3 Gef. I. 87,3, 87,3 II. 89,6, 89,4

Nach der Analyse liegt ein Gemisch von Tetra- bis Hexa-oxymethylen-dihydrat vor. Die Substanz ist in Äther schwer löslich, in kochendem Aceton löslich und läßt sich in feinen Kryställchen daraus gewinnen. Durch heißes Wasser wird sie zersetzt. Diese Produkte zersetzen sich unter Formaldehydentwicklung bei 130—140°.

Läßt man dieses Produkt im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure stehen, so wird es in Aceton allmählich unlöslich, dagegen bleibt die Löslichkeit in Pyridin noch einige Zeit bestehen. Nach 6 monatlichem Stehen war das Produkt in Aceton völlig unlöslich, in Pyridin nur teilweise löslich. Der Zersetzungspunkt lag bei 160—165°. Aus

Digitized by Google

dem niedermolekularen Produkt war ein etwa 50-Oxymethylen-dihydrat entstanden.

0,2696, 0,2074 g Subst.: 177,0, 136,6 ccm $^n/_{10}$-Jod.
$(CH_2O)_{50}.H_2O$ Ber. CH_2O 98,8 Gef. CH_2O 98,5, 98,8.

2. Gewinnung von Polyoxymethylen-dihydraten durch Eindampfen einer Formaldehydlösung (Paraformaldehyd).

Die beim Eindampfen einer reinen Formaldehydlösung entstehende gallertartige Ausscheidung stellt nach dem Trocknen auf dem Tonteller ein weißes Pulver dar, das 92—93 Proc. Formaldehyd enthält. Diese Werte, wie auch die von Auerbach und Barschall angegebenen zeigen, daß Polyoxymethylen-dihydrate darin enthalten sind, die im Durchschnitt der Zusammensetzung eines Oktooxymethylenhydrats entsprechen; das Produkt schmilzt bei etwa 110 bis 130° unter Zersetzung.

Doch ist hier unsicher, wieviel Wasser dieses sehr feine krystalline Produkt adsorbiert enthält. Deshalb wurde ein so hergestellter Paraformaldehyd 2 Stunden auf 100° erhitzt. Dabei verflüchtigt sich über 50 Proc. und man kann annehmen, daß das adsorbierte Wasser völlig verschwunden ist. Das Produkt schmilzt jetzt bei 160—165° unter Zersetzung und ist jetzt formaldehydreicher.

0,397,3 0,5600 g Subst.: 255,1, 360,3 ccm $^n/_{10}$-Jod.
$(CH_2O)_{15}.H_2O$ Ber. CH_2O 96,1 Gef. CH_2O 96,4, 96,6.

Bei weiterem Trocknen im Vakuum bei 80—100° während zweier Stunden stieg der Formaldehydgehalt wieder auf 98 Proc.

0,3592, 0,3094 g Subst.: 234,4, 201,5 ccm $^n/_{10}$-Jod.
$(CH_2O)_{30}.H_2O$ Ber. CH_2O 98,0 Gef. CH_2O 98,1, 97,7 Proc.

In kochendem Xylol und kochendem Pyridin löst es sich unter Entpolymerisation auf. Ebenso wird es in Sulfitlösung wie in verdünnter Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur rasch gelöst. Mit ammoniakalischer Silbernitratlösung tritt in der Kälte nach einigen Minuten Silberausscheidung ein, in der Wärme momentan. Nach Zusatz von Alkalilauge reagiert eine ammoniakalische Silbernitratlösung mit Paraformaldehyd unter sofortiger Silberaus-

Digitized by Google

scheidung, weil durch das Alkali die Spaltung begünstigt wird. In heißem Wasser löst es sich leicht auf, beim Abkühlen konzentrierter Lösungen scheidet sich ein Gemisch von niedermolekularen Polyoxymethylen-dihydraten aus. In Äther und Aceton ist das Produkt zum Unterschied von den niedermolekularen Produkten unlöslich.

Polyoxymethylen-dihydrate mit dem Durchschnittspolymerisationsgrad > 100 (α-Polyoxymethylen.)

Fügt man entsprechend der Vorschrift von Auerbach und Barschall zu einer 38-proc. methylalkoholfreien Formaldehydlösung $^1/_{10}$ des Volumens konz. Schwefelsäure, so scheiden sich je nach der Temperatur 60—80 Proc. des Formaldehyds in Form von Polyoxymethylen-dihydraten aus. Wird nach dem Schwefelsäurezusatz auf 0° gekühlt, so entsteht rasch ein kleisterartiges schwer filtrierbares Produkt. Läßt man dagegen die Lösung, die sich beim Zusatz der Schwefelsäure erwärmt, ohne abzukühlen stehen, so scheidet sich das α-Polyoxymethylen entweder in dichten krystallinen Krusten aus, oder in Form eines leicht filtrierbaren Niederschlags. Beim Trocknen über Phosphorpentoxyd wurde ein Produkt erhalten, das fast quantitativ aus H_2CO besteht.[1])

0,2482, 0,1263 g Subst.: 164,9, 83,8 ccm $^n/_{10}$-Jod.

$(CH_2O)_{200}H_2O$ Ber. CH_2O 99,7 Gef. CH_2O 99,7, 99,7.

Ein gleich hergestelltes Produkt zeigte folgende Zusammensetzung:

0,2644, 0,2774 g Subst.: 175,9, 184,1 ccm $^n/_{10}$-Jod.

$(CH_2O)_{200}H_2O$ Ber. CH_2O 99,7 Gef. CH_2O 99,8, 99,6 Proc.

Diese hochmolekularen Polyoxymethylen-dihydrate sind in Aceton und Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol, Eisessig, Essigsäureanhydrid

[1]) Interessant ist, daß beim Trocknen auf 100° im Vakuum ein nicht so formaldehydreiches Produkt hergestellt werden konnte, wie durch Stehen über Phosphorpentoxyd. Möglicherweise wird das adsorbierte Wasser beim Erhitzen chemisch gebunden, während es beim Trocknen über Phosphorpentoxyd in der Kälte entweichen kann. Nach einstündigem Trocknen bei 100° im Vakuum zeigt das Produkt einen Formaldehydgehalt von 98,8 Proc. (Polymerisationsgrad 50) nach weiter dreistündigem Trocknen bei 100°: 99,1 Proc. (Polymerisationsgrad etwa 70). Bei einem zweiten Versuch zeigte ein Produkt nach einstündigem Trocknen von 100° einen Wassergehalt von 98,1 Proc.; nach einer weiteren Stunde 98,7 Proc.; nach zwei weiteren Stunden 99,4 Proc., um dann konstant zu bleiben.

Digitized by Google

und Pyridin bei kurzem Erwärmen unlöslich und unterscheiden sich so charakteristisch von den niedermolekularen Polyoxymethylen-dihydraten, die in den relativ hochsiedenden Lösungsmitteln sofort unter teilweiser Zersetzung aufgelöst werden. Erst bei langem Kochen mit Xylol, Essigsäureanhydrid und Pyridin tritt Auflösung durch Entpolymerisation (Formaldehydentwicklung) ein. In Wasser löst sich das hochmolekulare Polyoxymethylen-dihydrat auch beim Kochen nur langsam auf, zum Unterschied von den niedermolekularen Polyoxymethylen-dihydraten. Mit ammoniakalischer Silbernitratlösung tritt in der Kälte viel langsamer Silberausscheidung ein, als beim Paraformaldehyd. Beim Erhitzen mit ammoniakalischer Silbernitratlösung erfolgt dagegen sofort Schwarzfärbung. Ebenso reagiert ammoniakalische alkalische Silbernitratlösung rasch unter Silberabscheidung, weil das Alkali Abbau bewirkt. In Natriumsulfitlösung und verdünnter Natronlauge löst sich das α-Polyoxymethylen in der Kälte langsam auf, rasch und vollständig dagegen beim Erwärmen.

Verhalten der Polyoxymethylen-dihydrate beim Trocknen.

Läßt man α-Polyoxymethylen im nicht evakuierten Exsiccator über Phosphorpentoxyd stehen, so kann es zur Gewichtskonstanz getrocknet werden, da hier die geringen Mengen gasförmigen Formaldehyds, die sich bei Zimmertemperatur abspalten, nicht entfernt werden.

Trocknet man dagegen im Vakuum, so tritt zuerst ein starker Gewichtsverlust ein, da das adsorbierte Wasser rasch entweicht.

Auch bei sehr langem Trocknen wird hier keine Gewichtskonstanz erreicht, weil der abgespaltene monomere Formaldehyd abgesaugt wird.

Trocknen von α-Polyoxymethylen über P_2O_5 ohne Vakuum		Trocknen von α-Polyoxymethylen im Vakuum	
Dauer in Stunden	Gewichtsverlust pro 1 Stunde für 100 g Substanz	Dauer in Stunden	Gewichtsverlust pro 1 Stunde für 100 g Substanz
20	1,44	10	13,3
70	0,91	30	0,2
95	0,15	200	0,007
150	0,006	500	0,008
180	0,000	1000	0,006

Digitized by Google

Verhalten des α-Polyoxymethylens beim Sublimieren im evakuierten Rohr.

10—20 g α-Polyoxymethylen wurden in ein 70 cm langes und 2 cm weites Rohr gefüllt und dieses nach dem Evakuieren zugeschmolzen. In einem Bombenofen wurde die eine Hälfte des Rohres, welche die Substanz enthielt, auf 100° erwärmt, während die andere aus dem Ofen herausragte und auf Zimmertemperatur gehalten wurde. Nach etwa 24 Stunden war ein geringer Teil des Polyoxymethylens in den kalten Teil der Röhre sublimiert. Dieses Produkt war sulfitlöslich und enthielt kein Trioxymethylen. Sobald das α-Polyoxymethylen Spuren von Schwefelsäure enthält[1]), verläuft der Versuch anders: Es sublimiert ein größerer Teil der Substanz, und das Sublimat enthält stets geringe Mengen von α-Trioxymethylen.

Es bildet sich auch α-Trioxymethylen, wenn ganz reines α-Polyoxymethylen mit SO_3 angehaucht, oder mit sehr wenig konz. Schwefelsäure vor der Sublimation versetzt wird.

β-Polyoxymethylen.

β-Polyoxymethylen wird nach der Vorschrift von Auerbach und Barschall dadurch hergestellt, daß man zu 10 Volumteilen einer 40-proc. methylalkoholfreien Formaldehydlösung 4 Volumina konz. Schwefelsäure zugibt. Kühlt man dabei unter 0° ab, so erhält man einen schwer filtrierbaren Kleister. Je höher die Temperatur ist, um so krystalliner wird die Ausscheidung. Bei etwa 10° kann man Produkte erhalten, die das Aussehen von α-Polyoxymethylen haben, also undeutlich krystallin sind. Läßt man dagegen die warme Lösung sich langsam abkühlen, so scheidet sich m Laufe eines Tages eine weiße krystalline Masse ab, die, wie Auerbach und Barschall angeben, aus hexagonalen Blättchen oder Prismen besteht. Noch größere Krystalle, hexagonale Prismen, erhält man nach Versuchen von O. Schweitzer[2]), wenn man die Mischung bei etwa 25—30° längere Zeit stehen läßt. Die Ausbeute an β-Polyoxymethylen ist geringer, als die bei α-Polyoxymethylen. Sie beträgt nur etwa 45—50 Proc., wenn man bei Zimmertemperatur arbeitet. Das β-Polyoxymethylen wurde nach dem Abfiltrieren mit Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion ausgewaschen, dann 2 Stunden im Vakuum bei 14 mm bei 100° getrocknet[3]).

0,1666, 0,0369 g Subst.: 109,62, 24,29 ccm $^n/_{10}$-Jod.

$(CH_2O)_{50}H_2O$ Ber. CH_2O: 98,8 Gef. 98,8, 98,9.

Zur Bestimmung des Schwefelsäuregehalts wurde β-Polyoxy-

---

[1]) Infolge ungenügenden Auswaschens.

[2]) Die Krystalle sind in der Arbeit Z. Kr. 70, 206 (1919) abgebildet.

[3]) Wird nicht gewichtskonstant.

Digitized by Google

methylen mit $^n/_5$-Salzsäure unter Erwärmung aufgespalten und aus der Lösung die Säure mit Bariumchlorid ausgefällt.

15,00, 30,00 g Subst.: 0,1136, 0,1930 g $BaSO_4$.

H_2SO_4 Gef. 0,32, 0,27.

Der Gehalt variiert bei den verschiedenen Bestimmungen sehr stark, und es ist darum möglich, daß es sich nicht um chemisch gebundene, sondern adsorbierte, bzw. in den Krystallen eingeschlossene Schwefelsäure handelt.

Verhalten des β-Polyoxymethylens.

Das β-Polyoxymethylen schmilzt unter Zersetzung bei 165—170°. Mit ammoniakalischer Silbernitratlösung färbt es sich nach 5—10 Minuten braun, bei längerem Stehen schwarz. Bei 100° tritt sofort Silberausscheidung ein. Mit ammoniakalischer alkalischer Silbernitratlösung erfolgt in der Kälte sofort Silberausscheidung. Das β-Produkt verhält sich also hier ungefähr wie das α-Produkt. Ebenso löst es sich mit Natronlauge und verdünnten Säuren in der Wärme, allerdings langsamer als das α-Produkt, weil die Oberfläche geringer ist.

Frisch hergestelltes β-Polyoxymethylen, das noch etwas schwefelsäurehaltig ist, löst sich in Sulfitlösung. Nach 2-jährigem Stehen ist ein geringer Teil in Natriumsulfitlösung und verd. Natronlauge unlöslich, ein Zeichen für die Umwandlung des β-Produktes in das γ-Produkt, und zwar war bei einem nur wenig ausgewaschenem Produkt, das deutlich Schwefelsäure enthielt, der unlösliche Teil viel größer als bei einem Präparat, das oft ausgewaschen war und Spuren von Schwefelsäure enthielt. Auch beim Erwärmen des gut ausgewaschenen, also fast schwefelsäurefreien β-Produktes auf dem Wasserbad erfolgt nur spurweise Umwandlung in das γ-Produkt, also in hochmolekulare Polyoxymethylen-dimethyläther. Mit einer verdünnten Methylblaulösung färbt sich das β-Polyoxymethylen deutlich blau an, während das γ-Produkt nur schwach gefärbt wird und das γ-Produkt sich nicht anfärbt. Auch hier bewirkt der Schwefelsäuregehalt die Bindung des basischen Farbstoffs.

Bildung von Methylalkohol aus Formaldehyd.

Versetzt man eine konzentrierte, methylalkoholfreie Formaldehydlösung mit einem großen Überschuß von konz. Schwefelsäure, so wird auch bei längerem Stehen bei 30° kein Polyoxymethylen ausgeschieden. Der Geruch von Form-

Digitized by Google

aldehyd ist verschwunden. Nach Zusatz von Schwefelsäure kann aus der Flüssigkeit reichlich Methylalkohol abdestilliert werden (charakterisiert als Paranitrobenzoesäure-methylester), ein Zeichen, daß durch die Cannizzarosche Umwandlung aus Formaldehyd mit Schwefelsäure Methylalkohol gebildet wird. Deshalb kann das schwefelsäurehaltige β-Polyoxymethylen beim Stehen in γ-Polyoxymethylen umgewandelt werden.

Verhalten des β-Polyoxymethylens beim Trocknen.

Beim Stehen über Phosphorpentoxyd im Exsiccator unter Atmosphärendruck wird das β-Polyoxymethylen zum Unterschied vom α-Produkt nicht gewichtskonstant. Es tritt infolge des Schwefelsäuregehalts starke Abspaltung von monomerem Formaldehyd ein, das Produkt färbt sich schließlich an einigen Stellen gelb. Nach 400 stündigem Stehen ist es schwach braun gefärbt. Beim Stehen im Vakuum ist die Zersetzung natürlich stärker.

Die Gewichtsverluste, die beim Stehen über Phosphorpentoxyd und im Vakuum eintreten, wurden in lufttrockenen Präparaten genauer verfolgt. Dabei ergab sich, daß in beiden Fällen anfangs ein starker Gewichtsverlust eintrat, dadurch, daß adsorbiertes Wasser entfernt wird. Dann wird der Gewichtsverlust geringer, um nach 10—20tägigem Stehen wieder stark anzusteigen. Nachdem ein Teil Formaldehyd wegsublimiert ist, kann die Schwefelsäure weit stärker einwirken[1]; das Präparat färbt sich dabei an einigen Stellen dunkel. Wenn diese Zersetzung angefangen hat, geht sie rasch weiter, so daß im Vakuum das ganze Produkt bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt werden kann und nur ein geringer Rest dunkel gefärbten Produktes, das schwefelsäurehaltig ist, zurückbleibt.

Trocknung über P_2O_5		Trocknung im Vakuum	
Dauer in Stunden	Gewichtsverlust pro Stunde und 100 g Substanz	Dauer in Stunden	Gewichtsverlust pro Stunde und 100 g Substanz
10	0,0400	10	0,0980
100	0,0060	150	0,0010
260	0,0082	250	0,0004
370	0,0126	650	0,0036

[1]) Evtl. zerfällt beim Stehen der primär entstandene Schwefelsäureester.

Digitized by Google

Verhalten des β-Polyoxymethylens beim Sublimieren im evakuierten Rohr.

Die Versuchsanordnung ist beim α-Polyoxymethylen beschrieben. 25 g bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion ausgewaschenes β-Polyoxymethylen wurden trocken in die Bombenröhre eingefüllt und während 36 Stunden auf 100° erhitzt und sublimiert. Beim Öffnen war ein geringer Unterdruck im Rohr, ein Zeichen, daß sich Gase nur in geringer Menge gebildet haben. In dem auf 100° erhitzten Teil der Röhre war ein geringer, braun gefärbter schmieriger Rückstand, in dem Schwefelsäure und Ameisensäure nachgewiesen werden konnte. Im kalten Teil der Röhre hatte sich fast das gesamte Polyoxymethylen in krystallinen, dichten blendend weißen Krusten niedergeschlagen. Es war untermischt mit langen Nadeln krystallisierten Trioxymethylens, das sich durch seine Löslichkeit in Petroläther leicht entfernen läßt.

Das sublimierte Polyoxymethylen ist in Natriumsulfitlösung sehr schwer löslich. Deshalb wurde das Produkt für ein γ-Polyoxymethylen angesprochen.[1]) Dies ist aber nicht richtig, denn in heißer Natriumsulfitlösung löst es sich langsam auf. Ziemlich rasch beim Kochen mit Natronlauge, bis auf geringe Anteile, die aus γ-Polyoxymethylen bestehen. Die Hauptmenge des Produktes kann also kein γ-Polyoxymethylen sein, da dieses beim langen Kochen mit Natronlauge völlig unlöslich ist. Es hat den Charakter eines α-Polyoxymethylens, das sehr langsam sich umsetzt; dies kann mit der kompakten Beschaffenheit des Präparates zusammenhängen.

Auch ammoniakalische Silberlösung wirkt wie auf ein α-Präparat oxydierend ein, nur viel langsamer. Rasch erfolgt die Reduktion mit ammoniakalischer alkalischer Silberlösung und dadurch charakterisiert sich dieses Produkt wieder als α-Präparat.

Nach der Analyse ist es methylalkoholhaltig.

0,1148 g : 75,4 ccm $^n/_{10}$-Jod. 6,0 g : 0,16 ccm $^n/_{10}$-Jod und 22,44 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$.

CH_2O : 98,8 $(CH_3)_2O$: 0,7 %.

Es ist also möglich, daß hier Methylätherhydrate vorliegen. Bei Gegenwart von Schwefelsäure bildet sich ja aus Formaldehyd Ameisensäure und Methylalkohol. Erstere wurde im Rückstand nachgewiesen, letzterer kann zur Bildung der Methylätherhydrate Anlaß

[1]) Vgl. Ph. Ch. 126, 434 (1927).

Digitized by Google

geben. Da Schwefelsäure nur in Spuren verdampft, so kommt es nur zur Bildung von geringen Mengen Dimethyläther.

Beim Sublimieren von β-Polyoxymethylen im evakuierten Rohr beobachtet man in einigen Fällen, daß lange Fasern von Polyoxymethylen das Rohr quer durchziehen, neben langen, glänzenden Krystallnadeln von Trioxymethylen. Die Polyoxymethylen-Fasern lassen sich von den langen Trioxymethylen-Nadeln leicht unterscheiden, da sie in Wasser und Petroläther unlöslich sind. Es wurden trübe, aber auch ganz klare Nadeln beobachtet. Diese Fasern zeigen bei der Röntgenaufnahme, wie erwähnt, Faserstruktur. Eine genaue Beschreibung der Bildungsbedingungen erfolgt von H. W. Kohlschütter an anderer Stelle.

Erhitzt man β-Polyoxymethylen in einem Kolben unter Evakuieren auf 100°, so sammelt sich in einer gekühlten Vorlage neben Polyoxymethylen Trioxymethylen. Aus 60 g wurden 2 g Trioxymethylen erhalten, das sich durch Umkrystallisieren aus tiefsiedendem Petroläther leicht reinigen läßt. Der im Kolben verbleibende Rückstand war durch die Schwefelsäure zum Teil braun gefärbt und war nicht mehr völlig sulfitlöslich.

Erhitzt man endlich β-Polyoxymethylen im offenen Reagenzrohr, so zersetzt es sich ohne zu schmelzen und es bleibt immer ein kleiner dunkler Rückstand, während die reinen α- und γ-Produkte ohne Rückstand sich zersetzen. Die Zersetzung des β-Polyoxymethylens sieht ganz anders aus, als die des α- und γ-Produktes. Einige cm hinter der erhitzten Stelle bilden sich weiße Nebel und der größte Teil des Polyoxymethylens kondensiert sich wieder an den kälteren Teilen des Reagenzrohrs als weiße Masse. Der Vorgang gleicht also der Sublimation von Salmiak. Bei der Zersetzung von α- und β-Polyoxymethylen, ebenso von Para-Formaldehyd bilden sich im Reagenzglas nur geringe Mengen von Sublimat; der Hauptteil des Formaldehyds entweicht gasförmig. Es treten hier nicht die weißen Nebel auf, wie bei der Sublimation des β-Polyoxymethylens.

Die Nebelbildung erfolgt dadurch, daß Spuren von Schwefelsäure die Polymerisation begünstigen und kann auch bei dem α- und γ-Produkt durch Zusatz von Spuren von konz. Schwefelsäure hervorgerufen werden.[1])

Das bei der Sublimation des β-Polyoxymethylens abgeschiedene Produkt ist in Natronlauge bis auf wenige Flocken löslich. Das Sublimat des α-Produktes löst sich dagegen in Natronlauge völlig. Durch die Schwefelsäure bilden sich beim β-Produkt geringe Mengen von unlöslichen Polyoxymethylen-dimethyläthern.

---

[1]) Ebenso bewirkt ein Tropfen konz. Lauge, den man in das Formaldehydgas hereinbringt, rasche Polymerisation des Formaldehydgases. Darum polymerisiert sich der Formaldehyd an unreinen Glasgefäßen besonders stark.

Digitized by Google

Reines Polyoxymethylen.

Von reinen polymeren Formaldehyden sind bisher nur *Trioxymethylen* und *Tetraoxymethylen* bekannt. Die beiden sind gut krystallisiert, in Lösungsmitteln leicht löslich, schmelzen bei tiefer Temperatur, ersteres bei 67—68°[1]), letzteres bei 112°[2]), und sind unzersetzt flüchtig.

Man könnte denken, daß infolge von Spannungsverhältnissen die nächsthöheren Polymeren mit 10-, 12-, 14-gliedrigen Ringen sich nicht bilden können. Sehr hochmolekulare Ringe könnten dann wieder existenzfähig sein. Diese könnten so entstehen, daß sich Polyoxymethylenketten parallel lagern und dann die Endvalenzen sich absättigen:

$$\begin{array}{l} O-CH_2-(O-CH_2)_x-O-\!\!-CH_2 \\ \quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_2-O-(CH_2-O)_x-CH_2-O \end{array}$$

Ein sehr hochgliedriges cyclisches Polyoxymethylen könnte danach im festen Zustand dasselbe Bauprinzip haben, wie die Polyoxymethylene, die aus Fadenmolekülen aufgebaut sind.

Nach den Untersuchungen von J. R. Katz[3]) an den von Ruzicka hergestellten hochgliedrigen Ringen besteht zwischen diesen und Paraffinketten kein Unterschied im Bau. Die beiden Seiten der Ringe sind parallel gelagert.

Ein solches 100-proc. Polyoxymethylen sollte im Verhalten gegen Natronlauge und Natriumsulfit dem γ-Polyoxymethylen, also den Polyoxymethylen-äthern gleichen, da nur ätherartige Bindungen vorhanden sind. Ein solches Produkt wurde aber bisher nicht aufgefunden.

Um es herzustellen, polymerisierten wir flüssigen Formaldehyd, ebenso Formaldehydgas, erhielten aber dabei nur Produkte, die dem α-Polyoxymethylen gleichen und die nicht zu 100 Proc. aus Formaldehyd bestehen.[4]) Danach

[1]) Pratesi, G. 14, 139 (1885); Auerbach und Barschall, Arbeiten des kaiserlichen Gesundheitsamts, XXXVII. Heft (1907).

[2]) Staudinger und M. Lüthy, Helv. 8, 65 (1925).

[3]) Vgl. Referat Z. Ang. 42, 828 (1929).

[4]) Aus Formaldehyd sollte sich nach Körber durch Polymerisation in Chloroformlösung ein Diformaldehyd bilden (C. 1904, II, 586).

Digitized by Google

war das Wasser nicht vollständig entfernt. Schon M. Trautz und E. Ufer[1]) stellten fest, daß ganz reiner Formaldehyd sich nicht polymerisiert und daß Spuren von Feuchtigkeit die Polymerisation einleiten. Wir konnten diese Versuche bestätigen. Die Bedeutung des Wasserdampfes wird verständlich; denn so können sich Polyoxymethylen-hydrate bilden, die die Krystallkeime zum weiteren Wachstum sind, wie es im vorigen Kapitel geschildert ist.[2])

IX. Über die Konstitution der Cellulose.

Von H. Staudinger, K. Frey[3]) und R. Signer.[4])

1. Diskussion der Ansichten von Hess[5]) und Bergmann.[6])

Mit der Auffassung, die Cellulose und andere Polysaccharide seien hochmolekulare Verbindungen, stehen folgende Beobachtungen im Widerspruch, bzw. scheinen damit nicht vereinbar zu sein:

1. Die Cellulose ist krystallisiert und der Elementarkörper ist größenordnungsmäßig klein. Vielen Forschern erschien der Aufbau eines Krystalls aus sehr großen Molekülen nicht denkbar; in keinem Fall war früher der experimentelle Nachweis dafür geführt worden, daß ein solcher möglich ist.

Nach unseren Versuchen entsteht ein Produkt mit den Eigenschaften des α-Polyoxymethylens. Die Polymerisation des H_2CO in indifferenten Lösungsmitteln ist noch weiter zu untersuchen.

[1]) J. pr. **113**, 105 (1926).

[2]) Schon C. Harries, B. **34**, 635 (1901), hat sich mit der Frage beschäftigt, reines Formaldehydgas herzustellen. Er gibt an, daß trockenes Formaldehydgas detonieren kann, wohl infolge von Anwesenheit von Luft. Trautz u. Ufer machten die gleiche Beobachtung. Das deutet daraufhin, daß nur bei ganz trockenem Gas die Bildung von Peroxyden vor sich gehen kann und daß diese durch Spuren von Feuchtigkeit, die die Polymerisation begünstigen, gehemmt wird.

[3]) Diss. Zürich 1926. [4]) Diss. Zürich 1927.

[5]) K. Hess, Chemie der Cellulose, Leipzig, 1928.

[6]) M. Bergmann, B. **59**, 2973 (1926).

Digitized by Google

2. Nach Hess können Cellulosederivate wie Celluloseacetate und -äther aus einer Lösung krystallisiert erhalten werden und es schien unwahrscheinlich, daß sich in derselben sehr große Moleküle befinden, denn man nahm an, daß sich solche nicht gittermäßig anordnen würden.

3. Auf Grund von Gefrierpunktsbestimmungen von Estern und Äthern der Cellulose u. a. Polysacchariden in Eisessig sind dieselben in diesem Lösungsmittel monomer gelöst. Ebenso sind in Lösung von Inulin in flüssigem Ammoniak dimere Moleküle enthalten.[1])

4. Nach Hess ist in einer Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak diese als Glucoseanhydrid gelöst, eine Beobachtung, die mit dem Ergebnis der Molekulargewichtsbestimmungen von Cellulosederivaten übereinstimmt.

5. Bergmann[2]) konnte endlich zeigen, daß ein Cellobiosetetraacetat beim Verseifen ein Cellobioseanhydrid liefert, das die Eigenschaften eines hochmolekularen Körpers hat. Man kann nicht annehmen, daß beim Verseifen eine Polymerisation eintritt.

Diese und ähnliche Erfahrungen wurden von Hess dahin interpretiert, daß die Cellulose ein Glucoseanhydrid sei[3]), dem besondere Eigenschaften zukommen.[4]) Nach Bergmann und anderen Forschern ist, wie in Abschnitt I auseinandergesetzt, auf diesem ganzen Gebiet der Molekülbegriff in der alten Form nicht anzuwenden.

Durch die Modellversuche bei den Polyoxymethylenen und anderen hochpolymeren Stoffen ließ sich zeigen, daß diese Argumente nicht stichhaltig sind, und daß sie nicht unbedingt zum Beweis für einen andersartigen Bau der Cellulose herangezogen werden dürfen.

---

[1]) L. Schmidt u. B. Becker, B. 58, 1968 (1925); H. Reihlen u. K. Th. Nestle, B. 59, 1159 (1926).

[2]) A. 445, 1 (1925).

[3]) Hess, Chemie der Cellulose, Leipzig 1928.

[4]) Trimethylglucose-anhydrid wäre danach identisch mit Trimethylcellulose. Freudenberg hat ein solches Anhydrid synthetisiert und gezeigt, daß dasselbe ganz andere Eigenschaften hat, als Trimethylcellulose [Freudenberg u. Braun, A. 460, 288 (1928)].

Digitized by Google

Zu 1. Zum ersten Male wurde bei den Polyoxymethylenen mit Sicherheit nachgewiesen, daß ein hochmolekularer Stoff krystallisieren kann und zwar derart, daß sich eine kleine Elementarzelle errechnet. Daraus ergibt sich, daß alle Schlüsse, die man bei der Cellulose und bei allen anderen Naturprodukten aus der kleinen Elementarzelle auf den Aufbau derselben gezogen hat, nicht zutreffend sind; denn in einem großen symmetrisch gebauten Molekül kann sich dasselbe Bauprinzip wiederholen.[1])

Zu 2. Ob eine sehr hochmolekulare Substanz aus der Lösung sich krystallisiert oder amorph abscheidet, hängt wesentlich vom Bau des Moleküls ab[2]); z. B. Polyäthylenoxyde, bei denen etwa 50—80 Einzelmoleküle zu einer langen Kette verknüpft sind, krystallisieren gerade so gut, wie Polyoxymethylene. Die einzelnen Fadenmoleküle ordnen sich bei der Abscheidung zu einem Gitter an. Gleiches ist natürlich auch bei den Cellulosederivaten möglich, falls in Lösungen derselben Fadenmoleküle vorhanden sind, was wir aus weiter unten angegebenen Gründen für wahrscheinlich halten.

Ist dagegen die Hesssche Auffassung zutreffend, sind in der Lösung monomere Moleküle vorhanden, so könnte die Bildung von krystallisierten Cellulosederivaten ähnlich wie die Bildung eines Polyoxymethylenkrystalles erfolgen, also derart, daß bei der Einlagerung eines monomeren Moleküls in den Krystall gleichzeitig eine Bindung desselben durch normale Covalenzen erfolgt, daß also die Fadenmoleküle gleichzeitig mit der Bildung des Krystalls entstehen.[3])

Zu 3. Um die Resultate der Molekulargewichtsbestimmungen, z. B. der des Inulins, in flüssigem Ammoniak[4])

[1]) H. Staudinger, H. Johner und R. Signer, G. Mie und J. Hengstenberg, Ph. Ch. 126, 425 (1927).

[2]) H. Staudinger u. R. Signer, Z. Kr. 70, Heft 3, S. 193.

[3]) Auf diese Frage wird in einer weiteren Arbeit eingegangen.

[4]) Über die Molekulargewichtsbestimmungen von Triacetylstärke vgl. Tsuzuki, C. 1929, I 742; Brigl u. Schinle, B. 62, 101 (1929). Aus diesen Arbeiten geht hervor, daß die früheren Angaben über die monomere Löslichkeit der Triacetylstärke nicht sicher feststehen.

Digitized by Google

zu deuten, kann auf den Zerfall von Polyoxymethylenketten bei höherer Temperatur hingewiesen werden. Bei einer Temperatur von 160° ist bei einem Polyoxymethylenderivat kaum zu unterscheiden, ob es sich um eine monomere oder eine polymere Substanz handelt. Bei dieser Temperatur würde sich α-Polyoxymethylen bei geeigneter Verdünnung nicht polymer, sondern monomer lösen.[1]) Wenn dieser Vergleich zutrifft, dann ist die Bindung der einzelnen Grundmoleküle in den Polysacchariden eine außerordentlich schwache, so daß sie schon durch Lösungsmittel zum Teil zerstört wird. Daß eine normale Covalenzbindung zwischen Kohlenstoff und Kohlenstoff oder Kohlenstoff und Sauerstoff je nach den Substituenten eine ganz verschiedene Stärke haben kann, zeigen eine große Reihe Beispiele der organischen Chemie. Z. B. sind im Hexaphenyläthan ebenso wie in den dimolekularen Cycloacetalen Bindungen vorhanden, die außerordentlich labil sind.

Daß bei solchen Spaltungen von langen Ketten in vielen Fällen dimolekulare Reaktionsprodukte entstehen, z. B. bei der Spaltung der Stärke in Maltosederivate, ebenso beim Zerfall des Inulins in Difructosederivate, dafür ist bei den Polyoxymethylenen auch ein Beispiel vorhanden, und zwar die Bildung von Dioxymethylenderivaten, die bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Polyoxymethylene primär entstehen.[2])

Zu 4. Die Berechnungen von Hess über die Molekülgröße der Cellulose in Schweitzers Reagens sind vielfach angezweifelt worden, z. B. von E. Baur[3]), der darauf hinweist, daß die Schweitzerlösung zweiphasig ist, und neuerdings von Mac Gillavry.[4]) Auf diese Diskussion sei hier nicht weiter eingegangen und nur darauf hingewiesen, daß

---

[1]) Falls sich der Versuch realisieren ließe, was bei der Flüchtigkeit des Formaldehyds nicht der Fall ist.

[2]) Vgl. Dissertation D. Russidis, Freiburg 1928; ferner H. Staudinger u. M. Lüthy, Helv. 8, 55 (1925).

[3]) Kolloidz. 36, 257 (1925).

[4]) R. 48, 18 und 492 (1929); ferner Hess, R. 48, 489 und 583 (1929).

Digitized by Google

die Reaktion zwischen Schweitzers Reagens und Cellulose sich nicht in Lösung abspielt, sondern am festen Stoff. Erst wenn dort die Komplexbildung zwischen den einzelnen Glucoseresten im Cellulosemolekül und dem Kupfer in Schweitzers Reagens im festen Zustand eingetreten ist, kann das Komplexsalz solvatisiert werden und als Makromolekül in Lösung gehen.

Gegen die Auffassung von Hess spricht weiter die hohe Viscosität der Lösung von Cellulose in Schweitzers Reagens.

Zu 5. Der Übergang von monomeren Körpern in polymere Körper und ebenso umgekehrt kann außerordentlich leicht erfolgen, wie das Beispiel der Polyoxymethylene zeigt. Wie in einer weiteren Arbeit gezeigt wird, wird durch eine Spur Alkali der Polymerisationsvorgang oder der Entpolymerisationsvorgang katalytisch beschleunigt. So ist es nicht ausgeschlossen, daß beim Verseifen des Cellobioseanhydrid-acetates das in Freiheit gesetzte Cellobioseanhydrid sofort polymerisiert und letzteres auch leicht wieder zu dem Derivat des monomeren Körpers entpolymerisiert.

2. Polysaccharide sind Eukolloide.

Für die Annahme, daß die Polysaccharide aus Makromolekülen aufgebaut sind, sprechen die Löslichkeitsverhältnisse derselben und ihrer Derivate. Die kolloiden Lösungen haben eukolloiden Charakter und nicht den von Assoziationskolloiden wie Seifenlösungen.[1]) Der Kolloidcharakter ist danach durch die Größe des Moleküls bedingt und die primären Kolloidteilchen sind mit den Molekülen identisch. Der kolloide Charakter bleibt in den Derivaten erhalten, sofern nicht ein Abbau stattfindet. Die verschiedenen Derivate der Polysaccharide sind in denjenigen Lösungsmitteln löslich, in denen das monomere Produkt sich besonders leicht auflöst. Das hängt natürlich damit zusammen, daß der Lösungsvorgang mit einer Solvati-

[1]) H. Staudinger, Ber. 59, 3027 (1926).

Digitized by Google

sierung verbunden ist; die Lösungsmittel, die die niedermolekularen Produkte besonders gut solvatisieren, sind auch imstand, die starken zwischenmolekularen Kräfte zwischen den größeren Molekülen zu überwinden und auch diese zu solvatisieren. Natürlich ist die Löslichkeit des monomeren Produktes viel mannigfaltiger als die des polymeren, da Lösungsmittel, die wenig solvatisieren, wohl noch das monomere Molekül lösen können, nicht mehr aber das polymere. Es braucht nach dem früher gesagten hier nicht weiter ausgeführt zu werden, daß in den Lösungen von Polysacchariden und Polysaccharidderivaten nicht Moleküle einheitlicher Größe vorhanden sind, sondern Gemische von Polymerhomologen.

Um einzelne Beispiele anzuführen, so sind für Ester der Polysaccharide, z. B. für Cellulose und Stärkeacetate niedermolekulare Ester besonders günstige Lösungsmittel. Diese polymeren Ester sind natürlich unlöslich in Wasser und auch in Kohlenwasserstoffen, in denen sich die niedermolekularen Ester noch mischen oder wenigstens beträchtlich auflösen können.

Die Äther zeigen dieselben Löslichkeitsverhältnisse, wenigstens die Äther mit höheren Alkylresten. Die Methyläther der Polysaccharide wie z. B. Cellulosemethyläther sind bekanntlich in Wasser löslich; gerade so wie die Glucosemethyläther und der Dimethyläther. Um noch ein weiteres Beispiel beizubringen, wurde von K. Frey der Glycerintrimethyläther hergestellt, der zum Unterschied von dem Glycerintriäthyläther in Wasser leicht löslich ist.[1]) Beim Erwärmen von wäßrigen Lösungen von Cellulosetrimethyläther scheidet sich derselbe aus. Seine Löslichkeit beruht auf der Bildung labiler Oxoniumverbindungen, die sich beim Erhitzen mit Wasser zersetzen, ein Zerfall,

[1]) Diese Glycerintrimethyläther wurden hergestellt, um ein Lösungsmittel zu haben, das organische Verbindungen leicht löst und gleichzeitig mit Wasser mischbar ist. Glycerintrimethyläther wurde durch Behandeln von Glycerin mit Dimethylsulfat gewonnen. Es ist eine farblose Flüssigkeit vom Siedep. 150—155° $n_D^{20°} = 1{,}4067$, $d_4^{20} = 0{,}9515$.

Digitized by Google

der mit dem des Ammoniumhydroxyds verglichen werden kann.

Die Cellulosexanthogenate sind in Wasser löslich und bilden kolloide Lösungen. Es liegt hier ein hochmolekulares Anion vor, das sehr viele Ladungen trägt, also eine polywertige Säure. Ähnliche Lösungsverhältnisse und kolloide Eigenschaften sind bei der Polyacrylsäure[1]) und bei polyacrylsauren Salzen zu treffen, die ebenfalls in Wasser hochviscose Lösungen geben und zwar sind die Lösungen der polyacrylsauren Salze, wie in einer Arbeit mit H. W. Kohlschütter gezeigt werden soll, außerordentlich viel viscoser als die der freien Säure. Möglicherweise tritt in den Salzen eine besonders starke Solvatisierung ein, oder es könnte hier zu der Bildung von Sekundärteilchen kommen dadurch, daß sich infolge der elektrischen Kräfte einzelne Ionen zu größeren Komplexen, „Micellen", assoziieren. Der Unterschied der kolloiden Lösungen dieser Salze von denen der Seifen besteht also darin, daß im letzteren Fall die hochmolekulare Säure, die Fettsäure, nur eine Ionenladung trägt, während bei den Polyacrylsäuren, ebenso wie bei den Xanthogenaten pro Grundmolekül eine Ionenladung vorhanden ist.

Dabei braucht bei den Cellulosexanthogenaten pro ein Glucose- bzw. Cellobioserest nicht eine Xanthogenatgruppe einzutreten, sondern auch ein geringerer Gehalt an Xanthogenatgruppen genügt, um das ganze Glucosemolekül wasserlöslich zu machen. Ein ähnlicher Fall wurde bei den Kautschukphosphoniumsalzen beobachtet, bei denen auf 3 bis 4 Isoprenreste eine Phosphoniumgruppe kommt.[2]) Trotzdem ist das Kautschukphosphoniumsalz in Wasser kolloid löslich, in Benzol dagegen unlöslich.

Auch die Lösung der Cellulose in Schweitzers Reagens ist ganz ähnlich aufzufassen. Hier liegt eine hochmolekulare Komplexverbindung vor, bei der pro Grundmolekül ein Kupfer komplex gebunden ist.

Die Polysaccharide selbst sollten sich endlich, da sie

---

[1]) Vgl. Diss. Urech, Zürich 1926.

[2]) Vgl. Diss. E. V. Reuss, Zürich 1926.

Digitized by Google

freie Hydroxylgruppen haben, in Wasser oder ähnlichen Lösungsmitteln mit hoher Dielektrizitätskonstante kolloid lösen. K. Frey zeigte schon vor einigen Jahren, daß sich Stärke in Formamid, ebenso in geschmolzenem Harnstoff ausgezeichnet zu kolloiden Lösungen löst.[1]) Daß sich Cellulose zum Unterschied von Stärke und anderen Polysacchariden nicht kolloid lösen läßt, beruht hier darauf, daß die Fadenmoleküle besonders dicht im Krystall zusammengepackt sind.[2])

3. Über den Bau und die Konstitution des Cellulosemoleküls.

Auf Grund seiner Konstitutionsaufklärung der Cellobiose schlägt Haworth[3]) eine neue Kettenformel für die Cellulose vor, bei der die einzelnen Cellobiosemoleküle glucosidartig zu einer langen Kette gebunden sind. K. H. Meyer und H. Mark[4]) kommen in ihren schönen Untersuchungen über den Bau des krystallisierten Anteiles der Cellulose zum gleichen Ergebnis und sie können weiter zeigen, daß sich die röntgenometrischen Daten bei der Annahme einer solchen Formulierung leicht deuten lassen. Sie nehmen auf Grund von Messungen der Größe der Krystallite der Cellulose an, daß 30—50 Glucosereste zu einer langen Kette verknüpft sind. Dabei haben sie die Vorstellung, daß eine solche Kette, also ein Fadenmolekül den ganzen Krystallit der Cellulose durchzieht. Dies ist eine günstige Arbeitshypothese, die aber weiter durch chemische Befunde zu erhärten ist und diese würden sich ergeben, wenn es gelänge,

---

[1]) Für die Herstellung von Stärkelösungen z. B. zu Indikatoren empfiehlt es sich, die Stärke in Formamid durch schwaches Erwärmen zu lösen und diese Lösung mit Wasser zu verdünnen. Solche Lösungen geben mit Jod klarblaue Färbungen.

[2]) Vgl. K. H. Meyer, Hopff u. H. Mark, B. **62**, 1103 (1929).

[3]) Haworth, Helv. **11**, 548 (1928). Vgl. Freudenberg u. Braun, A. **460**, 288 (1928).

[4]) B. **61**, 593 (1928). Vgl. O. L. Sponsler u. W. H. Dore, Colloid Symposium Monograph 1926, S. 176

Digitized by Google

polymerhomologe Reihen von Cellulosederivaten herzustellen bei deren niederen Gliedern das Molekulargewicht einwandfrei zu bestimmen ist, so daß man so durch Vergleich einen Anhalt für die Mindestgröße der Cellulosemoleküle bekäme.[1]) Über die Endgruppen in diesen Molekülen läßt sich heute nichts aussagen, auch nicht, wie weit diese für die Abbau- und Aufbaureaktion der Cellulose von Bedeutung sind.

Auch bei den anderen Polysacchariden weiß man noch nichts über die Molekülgröße und über die Besetzung der Endvalenzen. Bei der Stärke könnte man annehmen, daß die geringe Menge Phosphorsäure nicht adsorbiert ist, sondern die Enden der Kette besetzt. Daraus ließe sich aus dem Phosphorsäuregehalt die Kettenlänge bestimmen, wenn polymer einheitliche Verbindungen vorliegen, was aber für die Stärke nach vielen Untersuchungen nicht zutrifft.

4. Über die Bildung der Polysaccharide.

Die Bildung der Cellulose in der Zelle erfolgt sicher nicht so, daß Makromoleküle sich im Zellsaft bilden und dann aus der Lösung zur Ausscheidung kommen, sondern ähnlich wie bei der Bildung der Polyoxymethylenfaser werden Einzelmoleküle, die sich in Lösung befinden, sich an Krystallkeime derart anlagern, daß bei der Einfügung eines neuen Glucoserestes in das Krystallgitter gleichzeitig die Bindung desselben durch normale Covalenzen erfolgt, so daß ein Fadenmolekül entsteht; das Krystallwachstum geht also mit dem Wachstum der Moleküle Hand in Hand.

Diese topochemische Bildung der unlöslichen Polyoxy-

---

[1]) Freudenberg, B. 62, 383 (1929), schließt aus einem geringen Mehrgehalt von 1 Proc. an Acetylgruppen bei dem Biosanhexaacetat, daß dieses ein Abbauprodukt der Cellulose mit 8 Glucoseresten darstelle. Ein solcher Schluß ist aber nur bindend, wenn das auf osmotischem Wege bestimmte Molekulargewicht mit dem auf chemischem Weg bestimmten übereinstimmt, wie es bei den Polyoxymethylenen der Fall ist. Rückschlüsse auf die Konstitution der Cellulose sind auch nur dann erlaubt, wenn eine größere Reihe von polymerhomologen Verbindungen existieren.

Digitized by Google

methylene, speziell des Polyoxymethylenfadens ist also für die Bildung der Cellulose ein geeignetes Modell. Wie die krystallisierte Cellulose, so werden auch die anderen Polysaccharide wie z. B. die Stärke aufgebaut. Speziell bei der Stärke tritt ein Aufbau aus Einzelmolekülen und ein Abbau zu denselben ein gerade so wie es beim α-Polyoxymethylen der Fall ist.

5. Abbau der Polysaccharide.

Die einzelnen Makromoleküle, die die Cellulose aufbauen, sind wie die Fadenmoleküle der Polyoxymethylene stabil, so lange sie in dem Gitter eingelagert sind. Werden sie gelöst, so befinden sich nach unserer Auffassung in der Lösung stark solvatisierte Einzelmoleküle, die die primären Kolloidteilchen darstellen. Diese Makromoleküle werden außerordentlich leicht gespalten, denn mit zunehmender Länge nimmt die Unbeständigkeit eines Moleküls zu, wenn es sich als Einzelmolekül in Lösung befindet. Dem Verkraken von langen Kautschukketten, wie das vor kurzem berichtet worden ist, stellen wir ein gleichartiges Verkraken von langen Cellulosemolekülen an die Seite.[1])

Die Spaltung dieser Polysaccharidketten tritt hauptsächlich durch Säuren ein, da diese die glucosidartigen Bindungen spalten können, ähnlich wie die Polyoxymethylenketten auch leicht durch Säuren gespalten werden. Bei der Herstellung von Celluloseestern tritt also, wie bekannt, ein mehr oder weniger starker Abbau der Cellulose ein, hauptsächlich, wenn man bei höherer Temperatur unter stärkerem Säurezusatz die Umsetzung vornimmt. Dabei ist das Cellulosemolekül am wenigsten gefährdet, wenn die Reaktion noch am festen Stoff erfolgt, also wenn eine topochemische Umsetzung stattfindet, denn dann sind die einzelnen Moleküle, solange sie im Krystallgitter eingelagert sind, viel stabiler, als bei Umsetzungen in Lösungen.

Abbauprodukte der Cellulose z. B. Celluloseacetate verschiedener Herstellung, die sich in der Viscosität ihrer

---

[1]) H. Staudinger u. H. F. Bondy, A. 468, 1—57 (1929).

Digitized by Google

Lösungen unterscheiden, können als polymerhomologe Verbindungen von verschiedenem Durchschnittsmolekulargewicht angesehen werden. Denn bei den polymerhomologen Polyvinylacetaten[1]) wurde festgestellt, daß mit zunehmender Durchschnittsmolekülgröße die Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen steigt.[2]) Bei den Celluloseacetaten ist der Zusammenhang zwischen Durchschnittsmolekülgröße und Viscosität nicht so einfach, wie bei den Polyvinylacetaten, denn bei diesen liegen polymer einheitliche Verbindungen vor, so daß man aus der höheren Viscosität einer Lösung sofort auf ein höheres Durchschnittsmolekulargewicht schließen kann. Bei den Celluloseacetaten können dagegen Produkte mit gleichem Durchschnittsmolekulargewicht je nach dem Acetylgehalt ganz verschieden viscos sein. Völlig acetylierte Derivate geben viel weniger viscose Lösungen als solche, die noch freie Hydroxylgruppen enthalten.

Daß der Abbau der Cellulose bei der Herstellung von Derivaten auf einer Spaltung von großen Molekülen beruht und nicht etwa auf einer Desaggregation von Kolloidteilchen, oder einer Spaltung von Micellen, dafür spricht, daß der Prozeß irreversibel ist[3]), also daß aus abgebauten Produkten nie mehr solche Produkte mit den Eigenschaften des ursprünglichen Stoffes entstehen können. Also ein Celluloseacetat, das niederviscose Lösungen liefert, geht nicht mehr in ein Celluloseacetat über, das hochviscose Lösungen gibt.[4]) Enthielten die Celluloseacetatlösungen

---

[1]) H. Staudinger, K. Frey u. W. Starck, B. 60, 1782 (1927)

[2]) Die Fadenmoleküle der Polyvinylacetate sind natürlich viel stabiler, als die der Celluloseacetate, da dort nur eine Kohlenstoffkette besteht, also keine Gruppen vorhanden sind, bei denen die Spaltung durch Säure einsetzen kann. Man kann nicht etwa aus einer Celluloseacetatlösung, die eine gleiche Viscosität zeigt wie eine Polyvinylacetatlösung Rückschlüsse auf das Molekulargewicht des Celluloseacetats ziehen, da nur in der polymerhomologen Reihe die oben genannten Beziehungen zwischen Viscosität und Molekulargewicht gelten.

[3]) Ebenso ist die Desaggregation des Kautschuks irreversibel.

[4]) Das Reifen von Lösungen der Viscose beruht auf einem anderen Phänomen. Hier sind ja nicht homöopolare Moleküle in Lösung, sondern heteropolare Salze und hier können Aggregationserscheinungen

Digitized by Google

Kolloidteilchen, die durch Aggregation entstanden sind, so ist nicht einzusehen, warum nicht ein desaggregiertes Teilchen von neuem aggregieren könnte. Ebenso sollte eine Neubildung von Micellen erfolgen können, falls bei der Lösung die Micellen zersetzt wurden, denn man weiß in anderen Fällen, daß lange Moleküle in Lösung leicht durch Parallel-Lagerung krystallisieren können.[1])

6. Micellarnatur der Cellulose.

Meyer und Mark[2]) modifizieren die Auffassungen über die hochmolekulare Natur der Cellulose derart, daß sie bei diesen Substanzen nicht das besonders große Molekulargewicht für die besonderen Eigenschaften verantwortlich machen, sondern den micellaren Bau.

Durch die Untersuchungen Nägelis ist bekannt geworden, daß die Cellulose krystallisiert ist. Die kleinen Krystalle nannte Nägeli „das Micell".[3]) In späterer Zeit wurde häufig der Bau dieser Micellen mit dem von Assoziationskolloiden, z. B. mit Seifen, verglichen. Nach unserer Auffassung sind die Micellen der Cellulose Krystallite, die nur im festen Zustand existieren. Werden Cellulosederivate gelöst, so werden diese Krystallite zerstört und es treten Einzelmoleküle in Lösung, die stark solvatisiert sind und so die hohe Viscosität der Lösung verursachen. Es besteht also kein prinzipieller Unterschied zwischen der Lösung eines Krystalls der Cellulose oder eines Cellulosederivates und der eines niedermolekularen Körpers. Für die Annahme, daß ganze Krystallite solvatisiert in Lösung gehen und diese die Viscosität der Lösung verursachen, liegen unseres Er-

---

wie bei den Eiweißstoffen auftreten, bei denen elektrische Ladungen eine Rolle spielen.

[1]) H. Staudinger u. R. Signer, Z. Kr. Nr. 70, Heft 3, 193 (1929).

[2]) Meyer u. Mark, B. **61**, 593 (1928).

[3]) Von französischen Forschern wurden die Kolloidteilchen von Assoziationskolloiden, z. B. von Seifen, als „Micelle" bezeichnet, was zu Verwechslungen Anlaß gab. Vgl. Zsigmondy, Kolloidchemie. V. Aufl., S. 169. Ferner H. Staudinger, Z. Ang. **42**, 37, 67 (1929).

Digitized by Google

achtens nicht genügend Gründe vor.[1]) Die Untersuchungen von I. R. Katz[2]) bringen auf ganz anderem Wege eine Bestätigung der von uns vertretenen Anschauung.

In den Bau der Krystallite und in die topochemischen Umsetzungen, die an diesen Krystalliten erfolgen, vermag man mit Röntgenuntersuchungen, wie die Arbeiten von Meyer und Mark zeigen, sehr weitgehend einzudringen. Sie zeigen, daß die Anordnung der Molekülfäden im Krystall bei den Umsetzungen nicht wesentlich geändert wird. Aber wie die Cellulosefaser aus Fadenmolekülen aufgebaut ist, ob das Modell, das wir vor einiger Zeit vorgeschlagen haben[3]), zutreffend ist, also ob die Cellulose aus einem Gemisch verschieden großer Krystallite besteht oder ob die Krystallite gleich groß sind, ob endlich die Krystallite aus gleich langen oder ungleich langen Molekülen aufgebaut sind, diese Fragen lassen sich heute noch nicht entscheiden und über das an anderer Stelle abgebildete Modell, das wir schon häufig bei Vorträgen benutzt haben, möchten wir darum in dieser Publikation nicht weiter diskutieren.

X. Über die Konstitution der Kieselsäure.

Von H. Staudinger und R. Signer.

Es bestehen bekanntlich Meinungsverschiedenheiten über die Bindungsart des Wassers in der kolloiden Kieselsäure. van Bemmelen nimmt an, daß das Wasser adsorbiert sei, und man über die Konstitution der Kieselsäure nichts aussagen kann, während es nach Willstätter[4]) eine hochpolymere Substanz darstellt; diese Auffassung wurde dadurch gestützt, daß es ihm gelungen ist, den

---

[1]) Nach R. O. Herzog [Ph. Ch. 30, 457 (1926)] steht die Teilchengröße von Cellulosederivaten in Lösung, die er durch Messung der Diffusion bestimmte, mit der Krystallitgröße, die sich aus den Röntgeninterferenzen bestimmen läßt, in Übereinstimmung.

[2]) Naturwiss. 1928, 592.

[3]) H. Staudinger, Z. Ang. 42, 37 und 67 (1929).

[4]) Vgl. R. Willstätter, H. Kraut u. K. Lobinger, Ber. 58, 2462 (1925); Ber. 61, 2280 (1928).

Digitized by Google

Nachweis für die Existenz der monomeren Kieselsäure zu führen. Wir teilen die letztere Auffassung; die Kieselsäure ist ein Eukolloid, die Kolloidnatur ist also durch Bau und Größe des Moleküls bedingt. Zu dieser Anschauung führten uns schon vor Jahren folgende Rückschlüsse aus Beobachtungen bei den Polyoxymethylenen.

1. Beim Paraformaldehyd geht die Entwässerung kontinuierlich vor sich, da derselbe aus einer großen Menge von Polymerhomologen besteht, die sich unter Wasserverlust kondensieren. Daraus schließen wir, daß die kontinuierlich fortschreitende Entwässerung der Kieselsäure keinen Beweis gegen die chemische Bindung des Wassers abgeben kann, denn auch in den kolloiden Kieselsäuren liegt ein Gemisch von Polymerhomologen vor, die sich unter Wasserabspaltung weiter zu höhermolekularen Produkten kondensieren.

Zwischen der Bildung der Polyoxymethylen-hydrate und der polymeren Kieselsäure besteht allerdings folgender Unterschied: Die Polyoxymethylen-hydrate, die sich durch Kondensation aus Methylen-dihydraten bilden, sind Fadenmoleküle, die sich gittermäßig anordnen können. Bei der Kondensation von monomerer Kieselsäure zu höher molekularen Produkten entstehen 3-dimensionale Moleküle, die infolge des unregelmäßigen Baus sich nicht gittermäßig anordnen können.

2. Die Polymerisation der Carbonylverbindungen kann mit der Polymerisation der Siloxylverbindungen verglichen werden.[1]) Bei den Carbonylverbindungen sind in der Regel nur die Monomeren und in wenigen Fällen die Polymeren bekannt. Bei den Siloxylverbindungen sind die monomeren Verbindungen bisher nicht sicher nachgewiesen, sondern nur polymere Verbindungen bekannt. Wie der Formaldehyd sich zu Polyoxymethylen polymerisiert, so geht auch der Silikoformaldehyd, der äußerst unbeständig ist, in ein hochpolymeres Produkt über.[2]) Es ist zu untersuchen, ob diese

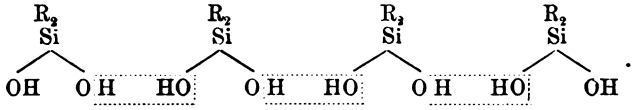
[1]) Als Siloxylgruppe bezeichnen wir die Gruppe Si=O.

[2]) Vgl. A. Stock, C. Somieski u. R. Wirtgen, B. 50, 1764 (1917).

Digitized by Google

und ähnlich konstituierte Produkte Fadenmoleküle darstellen, die ähnlich wie die Polyoxymethylene krystallisieren.

3. Die Unbeständigkeit monomerer Verbindungen beruht weiter in der großen Kondensationsfähigkeit der Silanolgruppe.[1]) So gehen Silandiolverbindungen ebenso Silansäuren durch Kondensation in höhermolekulare Produkte[2]) über, Kondensationen, die mit denen des Methylendihydrats zu Polyoxymethylendihydraten verglichen werden können.



4. Bei den Kieselsäuren ist ein genauer Einblick in die Konstitution und die Molekülgröße nicht zu erhalten, da eine kontinuierliche Reihe von polymerhomologen Verbindungen hier nicht herzustellen ist, denn die niederen Glieder sind ähnlich wie bei den Polyoxymethylen-hydraten zu reaktionsfähig, als daß sie zu isolieren wären. Wie aber dort Äther und Ester weit stabiler als die Hydrate sind, so daß die in Abschn. 3 und 5 beschriebenen polymerhomologen Reihen herzustellen waren, so war zu erwarten, daß auch die Kieselsäureester sich zur Gewinnung der niederen Glieder von polymerhomologen Reihen eignen. Darum wurde von einem von uns vor Jahren angeregt, dieses Gebiet in Angriff zu nehmen und in der folgenden Arbeit sind Versuche beschrieben, die von E. Konrad und O. Bächle begonnen, dann von R. Signer und O. Bächle zu Ende geführt wurden. Gerade diese Versuche zeigen, daß das Aufbauprinzip der polymerhomologen Reihe der Kieselsäureester mit der Reihe der Polyoxymethylene große

[1]) Vgl. A. Stock, B. 50, 169 (1917), Siliciumchemie u. Kohlenstoffchemie.

[2]) Vgl. die Arbeiten von Kipping u. Mitarbeitern, Organosiliciumverbindungen XXXVI. Mitt. und frühere, Soc. 1928 I, 1427 (C. 1928, 755).

Digitized by Google

Ähnlichkeit hat und daß danach die Kieselsäure hochpolymer sein muß.

5. Das krystallisierte Siliciumdioxyd mit den verschiedenen Modifikationen ist endlich ein 3-dimensionales Makromolekül. Ein Krystall, aufgebaut aus monomerem Siliciumdioxyd, bei dem also die Siliciumdioxydmoleküle nur durch Molekülgitterkräfte zusammengefügt werden, müßte ähnliche Eigenschaften haben wie ein Kohlendioxydkrystall bzw. wie ein Krystall von monomerem Formaldehyd. Er müßte weit unter 0° schmelzen und das monomere Siliciumdioxyd müßte wie die anderen Siliciumverbindungen, wie Siliciumfluorid und Siliciumchlorid leicht flüchtig sein. Daß es gelingen wird, monomeres Siliciumdioxyd darzustellen, ist wenig wahrscheinlich; denn dasselbe müßte außerordentlich unbeständig sein und mit starker Wärmetönung, etwa 100 Calorien, explosionsartig in den polymeren Körper übergehen.[1]) Entsprechend ist auch das polymere Siliciumdioxyd, z. B. der Quarz, erst bei sehr hoher Temperatur zu entpolymerisieren, zum Unterschied von den Polyoxymethylenen, deren Zerfall schon bei 180° vor sich geht.

6. Die Bildung von Quarzkrystallen beim Erhitzen von wäßrigen Silikatlösungen auf höhere Temperatur[2]) kann mit der Bildung eines Krystalls des Polyoxymethylens verglichen werden. Bei der höheren Temperatur entsteht aus der Silikatlösung durch Hydrolyse monomere Kieselsäure, die sich unter Covalenzbindung in das Krystallgitter einlagert.[3]) Nur erfolgt hier die chemische Bindung nach drei Richtungen; es entsteht also ein 3-dimensionales Molekül. Beim Aufbau des Quarzkrystalls betätigt sich nur eine Art

[1]) Diese explosionsartigen Polymerisationen findet man schon bei dem Formaldehyd, obwohl hier die Polymerisation viel weniger stark exotherm verläuft.

[2]) Vgl. z. B. Königsberger u. W. J. Müller, C. B. Mineral. **1906**, 336 (1906); C. **1906**, II 268.

[3]) Dabei bleibt unentschieden, ob eine Polymerisation von monomerem SiO_2 oder eine Kondensation von Ortho- oder Metakieselsäure zu polymerem $(SiO_2)_x$ erfolgt.

Digitized by Google

von Gitterkräften, also Hauptvalenzgitterkräfte[1]), während bei den Polyoxymethylenen sich Fadenmoleküle bilden, die nur in einer Dimension durch Hauptvalenzgitterkräfte, in den zwei anderen Dimensionen durch Molekülgitterkräfte zusammengehalten werden.

7. Über die Konstitution der Metalloxydhydrate entspinnt sich seit langem dieselbe Diskussion wie über die Konstitution der Kieselsäuren. Die kontinuierliche Entwässerung, die bei vielen Hydraten beobachtet wird, wird verständlich durch die Annahme, daß nicht ein oder wenige Hydrate vorliegen, sondern eine große Reihe von polymerhomologen Produkten, die unter Wasserabspaltung zerfallen, so daß die Wasserabspaltung dadurch kontinuierlich vor sich geht. Bei diesen anorganischen Verbindungen hat es allerdings nur dann Bedeutung, von hochpolymeren Verbindungen zu sprechen, wenn entsprechende Reihen von Estern bekannt sind. So sind einige polymerhomologe Vanadinsäureester von Prandtl[2]) hergestellt. Voraussichtlich lassen sich dieselben auch in der Reihe der Borsäure eventuell auch der Titansäure gewinnen. Die Darstellung solcher polymerhomologer Reihen von Estern wird immer weniger gelingen, je mehr bei solchen Hydroxylverbindungen der basische Charakter hervortritt. Dann haben diese Alkoholderivate nicht mehr den Charakter von Estern, sondern von Alkoholaten.[3])

---

[1]) Vgl. Staudinger, Ber. 59, 3027 (1926).

[2]) Prandtl u. Hess, Z. Ang. 82, 117 (1913).

[3]) Aluminiumalkoholat, das unzersetzt destilliert, nimmt eine Mittelstellung ein.

Digitized by Google

Über polymere Kieselsäureester.

19. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen[1])

von *E. Konrad*, *O. Bächle*[2]) und *R. Signer*.

[Aus dem Chemischen Universitätslaboratorium Freiburg i. Br.]

(Eingelaufen am 1. Juli 1929.)

Einleitung.

Wie in der vorstehenden Arbeit auseinandergesetzt, bestehen heute Meinungsverschiedenheiten über den Bau der kolloiden Kieselsäuren. Für die Existenz bestimmter Hydrate sprechen ganz besonders die Arbeiten von Willstätter[3]), welche den Nachweis bestimmter, niedermolekularer Kieselsäuren in verdünnter wäßriger Lösung erbringen. Es handelt sich hier um sehr unbeständige Hydrate, die unter dauernder Kondensation in wasserärmere, höhermolekulare Produkte übergehen, und deren Unbeständigkeit so groß ist, daß eine Reindarstellung einzelner Glieder dieser Reihe bis jetzt nicht gelang. Das Verhalten dieser Stoffe ist also ganz analog dem der Polyoxymethylen-dihydrate.[4]) Viel beständiger als die Hydrate sind die Acetate[5]) und die Dimethyläther[6]) der Polyoxymethylene, so daß sämtliche Glieder der entsprechenden polymer-homologen Reihe hergestellt werden konnten, wodurch auch die Konstitution der unlöslichen Polyoxymethylene aufgeklärt wurde. Danach sollten auch die Ester der Kieselsäuren viel beständiger sein als die freien Säuren, und es schien möglich, durch

[1]) 18. Mitteilung vorstehend.

[2]) Vgl. die Dissertation von O. Bächle, Freiburg i. Br., die demnächst im Druck erscheint. Die Arbeit war im Frühjahr 1928 abgeschlossen.

[3]) Vgl. R. Willstätter, H. Kraut u. K. Lobinger, B. **61**, 2280 (1928).

[4]) Vorstehende Abhandlung, Abschnitt VIII.

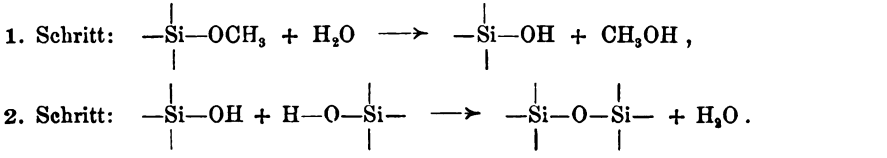
[5]) Vorstehende Abhandlung, Abschnitt III und IV.

[6]) Vorstehende Abhandlung, Abschnitt V und VI.

Digitized by Google

Herstellung der polymer-homologen Reihe der Kieselsäureester in die Konstitution der hochmolekularen Kieselsäuren einzudringen, und durch Verseifung dieser Ester die präparative Darstellung definierter, freier Kieselsäuren vielleicht zu fördern. Die vor längerer Zeit unternommene Arbeit lieferte folgende Ergebnisse:

1. Es wurde die Bildung polymerer Kieselsäureester aus Orthokieselsäure-methylester und Wasser erforscht. Dabei zeigte sich, daß die Reaktion nach folgendem Schema verläuft:



2. Es wurden polymere Ester mit 2—10 Si-Atomen pro Molekül isoliert und durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung das Vorliegen wohldefinierter Moleküle im Sinne der Strukturchemie bewiesen.[1])

3. Es wurden folgende physikalische Eigenschaften: Siedepunkt, Dichte, Viscosität in der polymer-homologen Reihe der Kieselsäureester bestimmt und eine eindeutige Abhängigkeit dieser Größen vom Molekulargewicht festgestellt.

Theoretischer Teil.

Die ersten Arbeiten über Kieselsäureester stammen von Ebelmen[2]) und Friedel-Crafts.[3]) Sie verfolgten in der Hauptsache das Ziel, auf präparativem Wege Verbindungen des Siliciums herzustellen, die eine genaue Atomgewichtsbestimmung des Siliciums ermöglichten. Ebelmen fand, daß $SiCl_4$ leicht mit aliphatischen Alkoholen in Reaktion tritt und unter HCl-Abspaltung in guter Ausbeute Orthokieselsäureester liefert.

$$SiCl_4 + 4\,CH_3OH \longrightarrow Si(OCH_3)_4 + 4\,HCl\,.$$

---

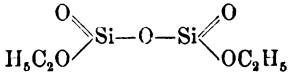
[1]) Vgl. Abschnitt I der vorstehenden Arbeit.

[2]) A. 57, 319 (1846). [3]) A. ch. (4) 9, 32 (1866).

Digitized by Google

So wurden der Methyl-, Äthyl- und Amylester der Orthokieselsäure hergestellt und untersucht.

Schon Ebelmen und später Friedel-Crafts machten die Beobachtung, daß bei der obigen Reaktion neben den Estern der Orthokieselsäure höher siedende, viscosere Produkte in schwankenden Mengen und mit verschiedenen Eigenschaften entstehen. Für die Bildung dieser Stoffe wurde der Reinheitsgrad der Ausgangsmaterialien verantwortlich gemacht; vor allem schien der Wassergehalt des verwendeten Alkohols eine große Rolle zu spielen. Aus diesen viscosen Produkten wurde der Hexamethyl-dikieselsäureester $(H_3CO)_3Si—O—Si(OCH_3)_3$ isoliert; als weitere Bestandteile vermuteten Ebelmen und Friedel und Crafts Kieselsäureester einer anderen Konstitution wie z. B.



ohne chemische Individuen zu isolieren und zu untersuchen.

Nach den Angaben von Ebelmen und Friedel und Crafts erhält man größere Mengen der viscosen Anteile, wenn man bei der Darstellung der Ester aus $SiCl_4$ und Alkohol wasserhaltigen Alkohol verwendet, oder wenn man Orthoester mit ziemlich viel Wasser destilliert. Das Wasser hätte dabei einen katalytischen Einfluß ausüben können.

Unsere Versuche zeigten, daß die Wirkungsweise des Wassers nicht katalytischer Natur ist, sondern es tritt das Wasser mit dem Ester in Reaktion. Es stellte sich nämlich heraus, daß eine gewisse Wassermenge nur eine bestimmte Menge Orthoester verwandelt. Dann bleibt die Reaktion stehen. So bildet sich z. B. aus einem Mol Orthoester mit $^1/_2$ Mol Wasser fast ausschließlich Dikieselsäureester; läßt man aber 1 Mol Ester mit 1 Mol Wasser reagieren, so entsteht nicht, wie man zunächst erwarten sollte, der Tetrakieselsäureester, der 4 Atome Si im Molekül hat, sondern fast quantitativ ein Kieselsäureester, der ein Molekulargewicht von über 10000 besitzt.

Eine Formulierung dieses Verhaltens ist nicht in einer einzigen Reaktionsgleichung zu geben. Wir müssen, wie

Digitized by Google

dies im folgenden für die beiden Reaktionen 1 Mol Ester + $^1/_2$ Mol Wasser und 1 Mol Ester + 1 Mol Wasser durchgeführt ist, eine unendliche Folge von Reaktionen annehmen. Zuerst wirkt das zugesetzte H_2O verseifend:

$n\,Si(OCH_3)_4 + \frac{n}{2}\,H_2O \longrightarrow$	$n\,Si(OCH_3)_4 + n\,H_2O \longrightarrow$
$\frac{n}{2}\,Si(OCH_3)_4 + \frac{n}{2}\,Si(OCH_3)_3OH + \frac{n}{2}\,CH_3OH$	$n\,Si(OCH_3)_3OH + n\,CH_3OH$

Je zwei Moleküle $Si(OCH_3)_3OH$ reagieren unter Wasseraustritt miteinander[1]):

$\frac{n}{2}\,Si(OCH_3)_3OH \longrightarrow$	$n\,Si(OCH_3)_3OH \longrightarrow$
$\frac{n}{4}\,(CH_3O)_3Si{-}O{-}Si(OCH_3)_3 + \frac{n}{4}\,H_2O$	$\frac{n}{2}\,(CH_3O)_3Si{-}O{-}Si(OCH_3)_3 + \frac{n}{2}\,H_2O$

Das freiwerdende Wasser wirkt erneut verseifend, dann wiederholt sich die Kondensation und wir erhalten unter der Annahme, daß die H_2O-Moleküle in der Hauptsache nur die kleinsten Estermoleküle angreifen, weil diese die größte Verseifungsgeschwindigkeit besitzen, folgendes Reaktionsschema:

$\longrightarrow \frac{n}{4}\,Si(OCH_3)_3OH + \frac{n}{4}\,CH_3OH$	$\longrightarrow \frac{n}{2}\,Si_2O(OCH_3)_5OH + \frac{n}{2}\,CH_3OH$
$\longrightarrow \frac{n}{8}\,Si_2O(OCH_3)_6 + \frac{n}{8}\,H_2O$	$\longrightarrow \frac{n}{4}\,Si_4O_3(OCH_3)_{10} + \frac{n}{4}\,H_2O$
$\longrightarrow \frac{n}{8}\,Si(OCH_3)_3OH + \frac{n}{8}\,CH_3OH$	$\longrightarrow \frac{n}{4}\,Si_4O_3(OCH_3)_9OH + \frac{n}{4}\,CH_3OH$
$\longrightarrow \frac{n}{16}\,Si_2O(OCH_3)_6 + \frac{n}{16}\,H_2O$	$\longrightarrow \frac{n}{8}\,Si_8O_7(OCH_3)_{18} + \frac{n}{8}\,H_2O$
$\longrightarrow \frac{n}{2}\,Si_2O(OCH_3)_6 + n\cdot CH_3OH$	$\longrightarrow -\left[\begin{matrix}OCH_3\\ \vert\\ Si{-}O\\ \vert\\ OCH_3\end{matrix}\right]_n - + 2\,n\cdot CH_3OH$

Nach jedem Reaktionsgang der aus einem Verseifungsvorgang und einer Kondensation besteht, erscheint die

[1]) Vgl. A. Stock, Siliciumchemie und Kohlenstoffchemie. B. 50, 170 (1917).

Digitized by Google

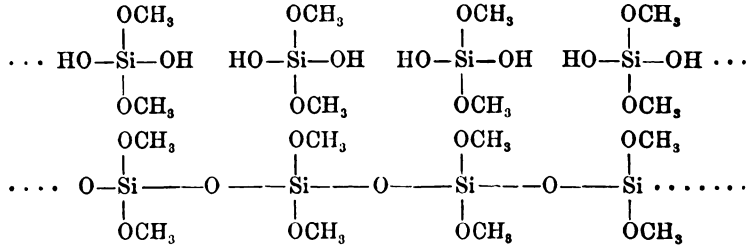
Hälfte des vorher eingesetzten Wassers wieder. Die Gesamtmenge reagierenden Wassers in Molen ist

In Reaktion 1:	In Reaktion 2:
$\frac{n}{2} + \frac{n}{4} + \frac{n}{8} + \frac{n}{16} + \cdots = n$	$n + \frac{n}{2} + \frac{n}{4} + \frac{n}{8} + \frac{n}{16} + \cdots = 2n$

d. h., das insgesamt in Reaktion tretende Quantum Wasser ist doppelt so groß, wie die anfänglich zugefügte Wassermenge.

Wenn man also auf 1 Mol Ester $^1/_2$ Mol Wasser einwirken läßt, muß das Endergebnis der Reaktion so sein, wie wenn insgesamt 1 Mol Wasser zugefügt worden wäre, das sofort verseifend gewirkt hätte. 1 Mol Wasser reicht aus, um bei 1 Mol Ester eine Methoxygruppe zu verseifen. — Je 2 Moleküle treten dann unter Bildung des Moleküls $(CH_3O)_3Si{-}O{-}Si(OCH_3)_3$ zusammen: wir erhalten den *Hexamethyl-dikieselsäureester.*[1])

Wenn man auf 1 Mol Ester 1 Mol Wasser einwirken läßt, muß das Endergebnis so sein, als ob 2 Mole Wasser zugefügt worden wären. Die 2 Mole Wasser reichen aus, um pro Molekül Ester 2 Methoxygruppen abzuspalten. Bei der darauffolgenden Kondensation bildet sich eine lange Kette nach folgendem Schema:



Man sieht also aus diesen Gleichungen, daß aus dem Orthoester der Dikieselsäureester entstehen muß, wenn man auf 1 Mol Ester $^1/_2$ Mol Wasser einwirken läßt, daß ferner ein großes, aus sämtlichen zur Verfügung stehenden Si-Atomen aufgebautes Molekül entsteht, wenn man 1 Mol Ester mit 1 Mol Wasser reagieren läßt.

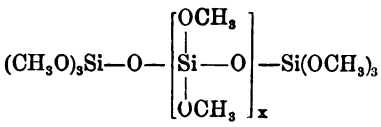
Um zu Estermolekülen mittlerer Größe zu kommen (zwischen 2 und einer sehr großen Zahl von Si-Atomen im Molekül), würden zur Kondensation demnach Wassermengen

[1]) Nach der von Stock [B. 50, 169 (1917)] vorgeschlagenen Nomenklatur: Hexamethoxy-disiloxan.

Digitized by Google

erforderlich sein, die zwischen $^1/_2$ und 1 Mol pro Mol Orthoester liegen.

Unter der Annahme, daß einheitliche Moleküle von der Formel



entstehen, kann man leicht berechnen, wie groß der Polymerisationsgrad $p = x + 2$ sein wird, wenn m Moleküle Wasser auf n Moleküle Orthoester einwirken.

Aus den n Molekülen Orthoester sollen a Moleküle des polymeren Esters entstehen. Zwischen n, a und p besteht die Beziehung (1)

$$a \cdot p = n \,. \tag{1}$$

Die m Moleküle Wasser bilden durch Verseifung zum Teil die Mittelglieder $-Si(OCH_3)_2-O-$ der Kette, zum Teil die beiden Endstücke: $(CH_3O)_3Si-O-$; $-Si(OCH_3)_3$. Nach der Ableitung (siehe oben) beträgt die Wassermenge für ein Mittelglied 1 Mol auf 1 Mol Ester, die Wassermenge für je zwei Endglieder 1 Mol auf 2 Mol Ester. Daraus ergibt sich die Beziehung (2) zwischen Polymerisationsgrad p, Anzahl polymerer Molekeln a und der Anzahl von Molen Wasser m:

$$a \cdot [p - 2 + 1] = m \,. \tag{2}$$

Aus (1) und (2) ergibt sich die gesuchte Beziehung zwischen m, n und p

$$p = \frac{n}{n - m} \,.$$

Diese Ableitung hat natürlich nicht nur Gültigkeit für die Kieselsäureester, sondern für alle Kieselsäure-derivate, die mit Wasser eine Spaltung unter Bildung einer Si—O—H Gruppe erleiden. So ist es zu erklären, daß auch bei der Darstellung der Ester aus $SiCl_4$ und Alkohol bestimmte Wasserzusätze den gleichen Effekt hervorrufen, wie die Einwirkung von Wasser auf den reinen Ester. Wegen der viel größeren Reaktionsfähigkeit des Systems $SiCl_4 + H_2O$ gegenüber den Estern $+ H_2O$, muß man annehmen, daß das Wasser primär mit dem $SiCl_4$ in Reaktion tritt und höhermolekulare Siliciumoxychloride liefert und diese dann in zweiter Phase mit dem Alkohol zu den Estern sich umsetzen.

Digitized by Google

Wenn man statt des Monokieselsäure-esters den Dikieselsäure-ester als Ausgangsmaterial zur Umsetzung mit Wasser verwendet, muß sich genau die gleiche Reaktionsfolge wie für den Monoester ergeben. 1 Mol Diester mit $^1/_2$ Mol H_2O wird zu einer Verdopplung des Moleküls führen; Diester mit Wasser im Verhältnis 1:1 liefert wieder die lange Kette.

Um festzustellen, ob die partielle Verseifung von Siliciumtetrachlorid oder Orthokieselsäureester mit Wasser nach dem abgeleiteten Reaktionsmechanismus verläuft, wurden zahlreiche Versuche angesetzt. Es wurden *n* Mole $SiCl_4$ mit m Molen Wasser, gelöst in viel Methylalkohol, zusammengegeben und weiterhin n Mole $Si(OCH_3)_4$ mit m Molen Wasser. Die Reaktionsprodukte wurden destilliert. Aus den Siedepunkten der Hauptfraktionen konnte entnommen werden, welche polymeren Ester vorwiegend entstanden waren. In der gleichen Weise wurde auch die Reaktion n $Si_2O(OCH_3)_6$ + m H_2O geprüft. Die Resultate aller Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Mole H_2O = m	Auf n = 1 Mol	Siedepunkt der Hauptfraktion	Druck in mm	Ausbeute in Proc. d. Gesamtreaktionsproduktes	Mittlerer Polymerisationsgrad = *p*	
					gef.	ber.
$^1/_8$	$SiCl_4$	120°–230°	760	70	1 u. 2	50 % 1 u. 50 % 2
$^2/_8$	$SiCl_4$	100°–150°	1	95	3	3
1	$SiCl_4$	über 300°	0,1	60	>15	> 15
$^1/_3$	$Si(OCH_3)_4$	120°–230°	760	80	1 u. 2	50 % 1 u. 50 % 2
$^4/_5$	$Si(OCH_3)_4$	200°–250°	10	75	5	5
1	$Si(OCH_3)_4$	über 300°	0,1	100	>15	> 15
$^1/_2$	$Si_2O(OCH_3)_6$	170°–210°	10	75	4	4

Die besondere Bedeutung der Bildung der polymeren Kieselsäureester für die Chemie der polymeren Stoffe liegt darin, daß es hier zum ersten Male möglich ist, vom Monomeren ausgehend, auf synthetischem Weg jedes einzelne Glied aus der polymerhomologen Reihe durch eine übersichtliche

Digitized by Google

Reaktion herzustellen. Dieser Aufbau, der auf einem rein chemischen Vorgang beruht (Verseifung und Kondensation), beweist die Konstitution der hochpolymeren Kieselsäureester als normaler Valenzverbindungen unabhängig von der Übereinstimmung von chemischem und physikalischem Molekulargewicht, denn es ist gezeigt worden:

1. daß das zur Molekülvergrößerung nötige Wasser an der Reaktion nicht als Katalysator, sondern verseifend teilnimmt,

2. daß die Molekülvergrößerung nicht auf eine Assoziation zurückzuführen ist, sondern auf die Verkettung zweier Moleküle an ganz bestimmten Atomen.

Damit ist bewiesen, daß im großen Molekül des Kieselsäureesters der Zusammenhalt der Atome durch die normalen Co-Valenzkräfte bedingt ist.

Die im vorigen abgeleiteten quantitativen Beziehungen gelten nicht absolut, denn es werden nie alle Moleküle Ester gleichzeitig von den vorhandenen Wassermolekülen angegriffen, daher werden keine ganz einheitlichen Endprodukte zu erwarten sein.

Beträgt die zur Kondensation verwendete Wassermenge zwischen $^1/_2$ und 1 Mol pro Mol $Si(OCH_3)_4$, dann sollte ein einheitlicher Ester von der Formel: $H_3C-[OSi(OCH_3)_2]_p-OCH_3$ entstehen, dessen Polymerisationsgrad p zwischen $\frac{1}{1-1/2}$ und $\frac{1}{1-1}$, also zwischen 2 und ∞ liegt.

Tatsächlich erhält man immer ein Gemisch von Estern, deren Molekülgrößen mit einer geringen Streuung um den errechneten Wert liegen und nur mit einer Ausbeute von 60—80 Proc. den errechneten Ester.

Die Abweichungen vom errechneten Polymerisationsgrad werden selbstverständlich um so größer, je näher n und m beisammenliegen, weil der Quotient $p = \frac{n}{n-m}$ bei kleinen Variationen von m sich um so stärker ändert, je mehr n dem Wert m zustrebt, so daß schließlich, wenn n fast gleich m ist, sehr kleine Wassermengen einen großen Einfluß auf die Molekülgröße des entstehenden Esters haben müssen.

Eine noch größere Mannigfaltigkeit der Reaktionsprodukte kann dadurch zustande kommen, daß an irgendeinem mittelständigen Si-Atom Verseifung eintritt, und dann dort die Bildung einer Seitenkette einsetzt; außerdem können Abweichungen vom errechneten Polymerisationsgrad durch Ringschlüsse vorkommen und schließlich kann eine schon gebildete OH-Gruppe an irgendeiner Stelle im Molekül der weiteren Reaktion entgehen, weil sie mit einer entsprechenden Gruppe nicht mehr zusammentrifft.

Digitized by Google

Chemische Individuen, für die die eine oder andere Konstitution bewiesen ist, konnten bis jetzt nicht isoliert werden. Es ist vielmehr wahrscheinlich, daß alle diese Typen im Gemisch der Ester existieren, wie aus dem kontinuierlichen Anstieg der Temperaturen bei der fraktionierten Destillation der Ester zu sehen ist. Schon der Temperaturverlauf bei der Destillation von Pentakieselsäureester ergab nach 12 bis 14facher Fraktionierung noch nicht die geringste Unstetigkeit. Die Anwesenheit von Ringschlüssen äußert sich im Ausfall der Analyse und der Molekulargewichtsbestimmungen; für jede mittlere Molekülgröße einer Fraktion seitenkettenisomerer Kieselsäureester ohne Ringschlüsse errechnet sich ein bestimmter Si-, C- und H-Wert, der dann eine Änderung erfährt, wenn Ester desselben Polymerisationsgrades mit Ringschlüssen im Gemisch vorliegen. Derartige Abweichungen wurden festgestellt. Vgl. gefundene und berechnete C-Werte der Tabelle S. 286. Sie werden mit zunehmender Molekülgröße immer größer.

Beträgt die bei der Verseifung verwendete Wassermenge mehr als 1 Mol H_2O pro Mol Orthoester, dann treten gallertartige bis feste Produkte auf, die einen sehr hohen Si-Gehalt besitzen, bei denen demnach Ringschlüsse in verstärktem Ausmaße auftreten. Es handelt sich hier um dreidimensionale Makromoleküle im Sinne Staudingers.[1])

Die Untersuchung der Kieselsäureester gliedert sich im wesentlichen in:

1. Aufarbeitung der Reaktionsprodukte durch fraktionierte Destillation,
2. Analyse der einzelnen Fraktionen (Si-, C- und H-Bestimmung),
3. Molekulargewichtsbestimmung,
4. Dichtebestimmung,
5. Viscositätsmessung.

Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte.

Die auf direktem Wege, durch Einwirkung von H_2O-haltigem Methylalkohol auf $SiCl_4$ und die durch sekundäre

[1]) Vgl. H. Staudinger: Die Chemie der hochmolekularen organischen Stoffe im Sinne der Kekuléschen Strukturlehre. Z. Ang. 42. 27 (1929).

Digitized by Google

Kondensation von Orthoester mit H_2O gewonnenen Kieselsäureester wurden durch fraktionierte Destillation einer weitgehenden Trennung unterworfen, mit der Absicht, möglichst reine, chemisch definierte Individuen zu isolieren.

Da die niederen Glieder der Methylester bei Zimmertemperatur flüssig[1]) sind, käme eine Trennung durch fraktionierte Krystallisation nur bei tiefen Temperaturen in Betracht. Um in den einzelnen Fraktionen krystallisierte Niederschläge von Estern zu erhalten, müßte mit Äther–Kohlensäure gekühlt werden.

Wenn man größere Mengen Ausgangsmaterial zur Hand hat, dürfte das Verfahren der fraktionierten Krystallisation sicherlich dasjenige sein, mit dem sich eine Trennung in reine Ester ermöglichen ließe.

In der vorliegenden Arbeit wurde als Trennungsverfahren nur die fraktionierte Destillation verwendet. Sie wurde so lange fortgesetzt, bis aus einer Fraktion keine tiefer bzw. höher siedenden Anteile mehr isoliert werden konnten. Das Ausbleiben konstanter Siedepunkte weist darauf hin, daß alle diese Fraktionen keine einheitlichen Individuen darstellen. Offenbar handelt es sich um Gemische von Stoffen verschiedener Molekülgröße, vor allem aber um die Koexistenz der großen Zahl von möglichen Strukturisomeren.

Untersuchung der einzelnen Fraktionen.

A. *Analyse und Molekulargewicht.* Aus der oben (S. 281) angegebenen Formulierung der Kieselsäureester folgt als analytische Eigentümlichkeit, daß die Zusammensetzung vollständig festgelegt ist, sobald man den Gehalt eines

[1]) In 2 Fällen konnten krystallisierte Produkte bei gewöhnlicher Temperatur in geringer Menge erhalten werden. I. Bei längerem Verbleiben (3—4 Wochen) eines hochviscosen Destillationsrückstandes (Molgewicht etwa 4000) unter Äther schieden sich von ebenen Flächen begrenzte, stäbchenförmige Teilchen von 0,5—1 cm Länge ab. Beim Trocknen gingen sie in ein amorphes Pulver über; sie waren optisch völlig isotrop, biegsam und plastisch. II. Eine zwischen 207 und 215° bei 12 mm siedende Fraktion schied im Destillat einige Milligramm krystallisierter Substanz ab, die sich beim Erwärmen löste, sich beim Abkühlen wieder ausschied.

Digitized by Google

Esters an SiO_2 oder C oder H kennt. Alle Ester lassen sich nämlich durch die allgemeine Formel $x\,SiO_2 . y\,CH_3OCH_3$ ausdrücken, wenn keine freien OH-Gruppen vorhanden sind.

Die Durchschnittsmolekulargewichte der Fraktionen wurden kryoskopisch in Benzol bestimmt. Daraus ergeben sich die berechneten C- und H-Werte. Wie aus folgender Tabelle zu sehen ist, stimmen bei den niederen Produkten die durch Verbrennung experimentell bestimmten C- und H-Werte damit überein. Bei höher molekularen Produkten kommen Abweichungen vor, die dadurch bedingt sind, daß Ringbildungen (Kondensationen innerhalb eines Moleküls) vorgekommen sind. Sie lassen sich daran erkennen, daß die gefundenen C- und H-Werte kleiner sind als die berechneten. Aus der Differenz läßt sich berechnen, auf wie viele Si-Atome eine solche Ringbildung kommt.

Anzahl Si-Atome	Zusammensetzung						C/H	% CH_3OCH_3 + % SiO_2[2])	Anzahl Si-Atome auf 1 Ring	Mol.-Gew.	
	% C		% H		% Si						
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.[1])				gef.	ber.
2	27,6	27,7	7,1	7,0	—	—	3,92	—	∞	256	258
3	26,3	26,3	6,6	6,6	23,3	23,1	3,99	100,2	∞	360	364
4	25,0	25,5	6,4	6,4	24,5	24,2	3,92	100,5	35	473	470
5	24,3	25,0	6,1	6,3	25,0	24,7	3,98	100,1	30	575	577
6	23,8	24,7	6,0	6,2	25,6	25,3	3,96	100,7	20	688	684
8	23,1	24,2	5,8	6,1	26,0	25,9	3,98	100,4	15	902	896
10	22,6	23,4	5,8	6,0	26,4	26,9	3,91	100,2	10	1130	1110
35	21,1	22,9	5,4	5,8	28,2	28,0	3,92	100,6	9	3820	3890

Die gute Übereinstimmung von chemisch und physikalisch bestimmtem Molekulargewicht ist beweisend für den Aufbau der Ester nach dem normalen Valenzprinzip, wie es durch die Strukturformel wiedergegeben wird.

B. Physikalische Eigenschaften. Die verschiedenen Kieselsäureester bilden eine polymer-homologe Reihe im Sinne Staudingers wie die Polyoxymethylen-diacetate und die Polyoxymethylen-dimethyläther. Bei diesen konnten charakteristische Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften (Siede-

[1]) Die Si-Werte sind unter Berücksichtigung der Ringschlüsse berechnet.

[2]) Das Stimmen dieser Werte auf 100 beweist die Abwesenheit von Si—O—H-Gruppen.

Digitized by Google

punkt, Gefrierpunkt, Dichte und Viscosität) und dem Polymerisationsgrad festgestellt werden. Dasselbe trifft auch für die polymer-homologe Reihe der Kieselsäureester zu, wie aus folgender Tabelle zu sehen ist. Die Dichte nimmt von einem Produkt zum andern mit zunehmendem Polymerisationsgrad zu; dasselbe gilt in hohem Maße für die Viscosität.

Siedepunkt °	Druck	Polymerisationsgrad	$D_{20°}$	Ausflußzeit aus einem Ostwaldschen Viscosimeter in Sek.	Absolute Viscosität. $\eta_{Wasser} = 0{,}01006$
120—122	760	1	1,028	37,1	0,00631
195—205	760	2	1,122	101,9	0,01892
205—220	760	2 u. 3	1,129	107,5	0,02000
220—248	760	2 u. 3	1,145	147,3	0,02798
248—258	760	3	1,163	195,5	0,03762
150—170	12	3 u. 4	1,182	261,2	0,05119
170—195	12	4	1,197	372,5	0,0737
195—207	12	4 u. 5	1,215	493,3	0,09925
207—215	12	5	1,222	573,1	0,1160
215—230	12	5 u. 6	1,225	671,7	0,1364
230—250	12	6	1,230	837,3	0,1703
170—190	0,002	6 u. 7	1,233	958,8	0,1960
190—205	0,002	8	1,256	1528,4	0,3179
205—220	0,002	9 u. 10	1,260	1796,6	0,3748
220—240	0,002	10 u. 11	1,270	2420,5	0,5080

Experimenteller Teil.

I. Darstellung der Kieselsäureester.

Der Ester $Si(OCH_3)_4$ wird nach Ebelmen[1]) und Friedel-Crafts[2]) aus $SiCl_4$ und CH_3OH dargestellt. $Si_2O(OCH_3)_6$ bekommt man nach diesen Autoren, wenn der Alkohol wasserhaltig ist.

Versuche, die über den Einfluß des Wassers auf die Esterbildung Aufschluß geben sollten, wurden auf zwei Arten durchgeführt. Bei einer ersten, mehr orientierenden Versuchsreihe wurde das Wasser schon bei der Darstellung des Esters aus $SiCl_4$ und CH_3OH durch Wässerung des Alkohols zugefügt. Bei der anderen Versuchsreihe wurde der isolierte Orthoester mit Wasser behandelt.

[1]) A. 57, 319 (1846). [2]) A. ch. (4) 9. 24 (1866).

Digitized by Google

Versuche über die Einwirkung von Wasser bei der Darstellung der Ester.

In einem Rundkolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler wurde unter stetem Umschwenken zu $SiCl_4$ langsam wasserhaltiger Methylalkohol gegeben. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Methylalkohol abdestilliert und der Rückstand der fraktionierten Destillation unterworfen.

Die theoretische Molekülgröße wird mit Hilfe der oben abgeleiteten Gleichung $p = \frac{n}{n-m}$ berechnet. p = Anzahl Si-Atome im neuen Kieselsäureestermolekül; n = Anzahl Grammole $SiCl_4$ oder $Si(OCH_3)_4$ und m = Anzahl Grammole H_2O.

I. Versuch: 1 Mol $SiCl_4$, 5 Mole CH_3OH, 1 Mol H_2O. Die Reaktionslösung trübt sich, Ausbeute an destillierbaren Estern fast 0, im Kolben bleibt eine gelatinöse Masse zurück. Berechnet: $p = \infty$.

II. Versuch: 3 Mole $SiCl_4$, 11 Mole CH_3OH, 1 Mol H_2O. Die Fraktionierung ergab:

Siedepunkt °	Druck in mm	Menge in ccm	Mittlere Zusammensetzung
bis 100	760	50	$Si(OCH_3)_4$
100—120	10	50	$Si_2O(OCH_3)_6$
120—160	10	20	Di- und Trikieselsäureester
160—200	3	10	Tetra- und Pentaester
160—240	0,4	10	Hexaester usf.
240—280	0,05	10	Nonoester usf.
280—320	0,2	5	Höhere Ester
320—340	0,2	3	Höhere Ester (Beginn der therm. Zers.)

Berechnet: $p \sim {}^3/_2$; d. h. 50 Proc. Monoester und 50 Proc. Diester. Da bei diesem Versuch auch etwas höhere Produkte entstanden sind, muß die Annahme gemacht werden, daß etwas mehr Wasser als angegeben an der Reaktion teilnahm.

III. Versuch: 3 Mole $SiCl_4$, 10 Mole CH_3OH, 2 Mole H_2O.

Siedepunkt °	Druck in mm	Menge in ccm	Mittlere Zusammensetzung
0—120	1	10	Unveränderter Orthoester
120—140	1	20	Di- und Triester
140—160	1	20	Triester
160—200	1	10	Tri- und Tetraester
200—240	1	10	Penta-Hexaester
240—260	1	10	Hepta-Oktoester

Berechnet: $p \sim 3$; die Hauptausbeute muß im Gebiet des Triesters liegen.

Digitized by Google

Versuche über die Einwirkung von Wasser auf $Si(OCH_3)_4$.

Bei allen Versuchen wurde $Si(OCH_3)_4$ mit H_2O 1 bis 2 Stunden am Rückfluß erhitzt. Darauf erfolgte fraktionierte Destillation. Zur Erzielung eines gleichmäßigen Reaktionsverlaufs wurde der Ester wie auch das Wasser mit absol. Methylalkohol verdünnt. Die Zugabe des Wasser–Alkoholgemisches erfolgte mit einer Geschwindigkeit von 1 g Wasser in 8 Minuten.

I. Versuch: 50 g $Si(OCH_3)_4$, 100 ccm 98 Vol. Proc. CH_3OH entspricht $^1/_3$ Mol H_2O auf 1 $Si(OCH_3)_4$.

Die Fraktionierung ergab:

Siedepunkt °	Druck in mm	Menge in g	Mittlere Zusammensetzung
120	760	10—12	Unveränderter Orthoester
180—230	760	20—25	Dikieselsäureester
230—320	760	5— 7	Triester usf.

Berechnet: $p \sim {}^3/_2$, d. h. im Mittel etwa 50 Proc. $Si(OCH_3)_4$ und 50 Proc. $Si_2O(OCH_3)_6$.

II. Versuch: 1 Mol $Si(OCH_3)_4$; 0,8 Mol H_2O.

Ausbeute an Mono- und Diester fast Null, Hauptfraktion 200—250°, 10 mm, daher Tetra-, Penta-, Hexa- und Heptakieselsäureester. Es hinterblieb ein kleiner Rückstand.

Berechnet: $p \sim 5$: die entstandenen Ester müssen im Bereiche des Pentaesters liegen.

III. Versuch: 1 Mol $Si(OCH_3)_4$ = 1 Mol H_2O.

Es entsteht, wie zu erwarten war, ein nicht destillierbares gallertartiges, gelbliches durchscheinendes Produkt. Der Körper ist in allen Lösungsmitteln unlöslich, in einigen höchstens etwas quellbar, am stärksten in Dioxan.

An Stelle von $Si(OCH_3)_4$ wurde in einem weiteren Versuch $(H_3CO)_3Si—O—Si(OCH_3)_3$ mit Wasser der Verseifung und Kondensation unterworfen. Das Molverhältnis Ester zu Wasser betrug 1 : $^1/_2$. Hauptfraktion: 170—210° 11 mm, also Tetra- und Pentaester, wie die Theorie verlangt.

2. Die fraktionierte Destillation.

Alle bei den bisherigen Versuchen gewonnenen Produkte wurden erst vereinigt und dann einer weitgehenden fraktionierten Destillation unterworfen. Um möglichst große Siedepunktintervalle zu haben, wurde beim höchstmöglichen Druck destilliert. Bei der Destillation wurden alle Vorsichtsmaßregeln getroffen, um Berührung der Ester mit feuchter

Digitized by Google

Luft auszuschließen (Sicherung der Capillare mit Chlorcalciumrohr, zwischen Destillationsapparatur und Saugpumpe großer Trockenturm). Die Geschwindigkeit der Destillation wurde in allen Fällen so geregelt, daß pro Sekunde etwa ein Tropfen überging. Die Metallbadtemperatur war bei Dampftemperatur bis zu 200° etwa 35—45° höher als die Innentemperatur, bei Innentemperaturen über 200° etwa 40—60°.

Destillationen bei gewöhnlichem Druck.

Bei 760 mm wurde erst eine Fraktion von 195—258° aufgefangen; sie wurde aufgeteilt in 4 Einzelfraktionen:

1. 195—205° 2. 205—220° 3. 220—248° 4. 248—258°.

Bei der weiteren Fraktionierung ergab sich eine Anreicherung in 1 und 4. Nach dem 14. oder 15. Destillationsgang erschienen die Fraktionen für die chemische und physikalische Untersuchung rein genug.

Destillation bei 12 mm.

Aus dem Rückstand der Destillation bei 760 mm wurde bei 12 mm eine Fraktion zwischen 170° und 250° herausgeholt, die in folgende 6 Fraktionen zerlegt wurde:

1. 150—170° 2. 170—195° 3. 195—207°
4. 207—215° 5. 215—230° 6. 230—250°.

Der Gang der Fraktionierung wurde wägend verfolgt; es zeigte sich, daß nach einer gewissen Anzahl von Destillationsgängen die einzelnen Fraktionen bei weiteren Destillationen in ihrem Gewicht konstant blieben. Selbst bei einer Aufteilung in Fraktionen mit Temperaturintervallen von nur 7° konnten keine einheitlichen Individuen erhalten werden.

Gewicht der Fraktion 150—170° nach verschiedenen Destillationen. (Badtemp. 182—205°.)

Anzahl der Destillationen	Gewicht	Vorl. 170—195°	Gesamtgewicht
1	27	8	35
2	13	2	15
3	10	1	11
4	8	5	13

Digitized by Google

Gewicht der Fraktion 170—195°. (Badtemp. 204—240°.)

Anzahl der Destillationen	Gewicht	Nachl. 150—170°	Vorl. 195—207°	Ges.-Gewicht
1	34	8	9	51
2	25	7	11	45
3	28	2	4	33
4	28	—	5	33
5	31	—	6	37
6	27	—	8	35

Gewicht der Fraktion 195—207°. (Badtemp. 234—246°.)

Anzahl der Destillationen	Gewicht	Nachl. 170—195°	Vorl. 207—215°	Ges.-Gewicht
1	16	—	—	16
2	22	3	—	25
3	13	1	10	24
4	24	2	4	30
5	21	4	4	29
6	15	—	11	26

Gewicht der Fraktion 207—215°. (Badtemp. 245—258°.)

Anzahl der Destillationen	Gewicht	Nachl. 195—207°	Vorl. 215—230°	Ges.-Gewicht
1	28	10	—	38
2	17	—	7	24
3	11	5	7	23
4	18	9	4	31
5	20	7	7	34
6	14	6	—	20

Gewicht der Fraktion 215—230°.

Anzahl der Destillationen	Gewicht	Nachl. 207—215°	Vorl. 230—250°	Ges.-Gewicht
1	25	—	—	25
2	17	—	6	23
3	16	—	4	20
4	16	2	2	20
5	16	7	5	28

Digitized by Google

Gewicht der Fraktion 230—250°. (Badtemp. 280—318°.)

Anzahl der Destillationen	Gewicht	Nachl. 215—230°	Vorl. über 250°	Ges.-Gewicht
1	6	2	—	8
2	10	5	—	15
3	10	—	—	10
4	11	8	—	19
5	12	—	—	12

Destillation im Hochvakuum.

Das Pumpenaggregat bestand aus einer elektrisch geheizten Quecksilberdampfstrahlpumpe und einer Wasserstrahlpumpe. Zwischen beide war ein Trockenturm geschaltet, außerdem befand sich noch zwischen den Pumpen und der Destillationsapparatur ein Trockengefäß mit P_2O_5, sowie eine mit Kohlensäure-Aceton gekühlte Vorlage.

Es wurde wie bei der Destillation im Wasserstrahlvakuum so lange destilliert, bis die einzelnen Fraktionen gewichtskonstant übergingen. Dazu waren zwischen 8—12 Destillationen erforderlich. Die Destillationsintervalle waren:

1. 170—190° 2. 190—205° 3. 205—220° 4. 220—240°.

3. Die Untersuchung der Fraktionen.

Analyse: C und H konnten durch Verbrennung bestimmt werden, nachdem die erst störend auftretende Silicium-carbid-Bildung durch Mischung der Ester mit $K_2Cr_2O_7$ unterdrückt wurde. Da eine möglichst intensive Berührung des Esters mit $K_2Cr_2O_7$ notwendig war, konnte die Einwage nicht in der üblichen Weise im Flüssigkeitskügelchen vorgenommen werden; als recht zweckmäßig erwies sich die Verwendung einer Einwagepipette. Durch Blasen wurde die zur Verbrennung nötige Substanzmenge in das an der Öffnung des Verbrennungsrohres bereit gehaltene, mit $K_2Cr_2O_7$ beschickte Schiffchen gedrückt.

Si-Bestimmung: Im gewogenen Tiegel Verseifung des Esters mit reinem 7-proc. Ammoniak in der Kälte; dann Eindampfen, Trocknen und Glühen; Si als SiO_2 gewogen. Die Zersetzung der Ester mit NH_3 erfolgt rascher als mit Säuren, weil die Bildung löslicher Ammoniumsilikate das Entstehen einer zusammenhängenden Schicht von Kieselsäuregel an der Oberfläche des Estertropfens verhindert.

Wenn die C-, H- und Si-Werte die im theoretischen Teil erwähnte Beziehung erfüllten, wurde nur eine Si-, C- und H-Bestimmung ausgeführt. Nur in wenigen Fällen wurde zur Kontrolle eine zweite Analyse ausgeführt.

Molekulargewichtsbestimmung. Die Molekulargewichte wurden kryoskopisch nach der Beckmannschen Methode in Benzol bestimmt.

Digitized by Google

Zusammensetzung der Kieselsäureester.

Produkt	Si-Bestimmung				C und H-Bestimmung							Anzahl Si [3]) auf 1 Ringschluß
	Substanz g	SiO_2 g	% Si gef.	% Si ber.[1])	Substanz g	CO_2 g	% C gef.	% C ber.[2])	H_2O g	% H gef.	% H ber.[2])	
Di-	—	—	—	—	0,1451	0,1469	27,6	27,7	0,0917	7,1	7,0	> 100
Tri-	0,1133 0,1377	0,0564 0,0688	23,3 23,4	23,1	0,0958	0,0921	26,3	26,3	0,0566	6,6	6,6	> 50
Tetra-	0,1890	0,0990	24,5	24,2	0,1646	0,1506	25,0	25,5	0,0941	6,4	6,4	35
Penta-	0,1682	0,0897	25,0	24,7	0,1148	0,1022	24,3	25,0	0,0628	6,1	6,3	30
Hexa-	0,1841	0,1010	25,6	25,3	0,1056	0,0919	23,8	24,7	0,0566	6,0	6,2	20
Octo-	0,2071	0,1160	26,0	25,9	0,1377	0,1166	23,1	24,2	0,0720	5,8	6,1	15
Nono-	0,1850	0,1043	26,5	26,3	0,1435	0,1205	22,9	24,0	0,0739	5,8	6,0	12
Deka-	0,1878	0,1059	26,4	26,4	0,1285	0,1063	22,6	23,9	0,0667	5,8	5,9	10
Hexatria-	0,0636	0,0382	28,2	28,0	0,0644	0,0498	21,1	22,9	0,0312	5,4	5,8	9

[1]) Berechnet aus obiger Formel unter Berücksichtigung der Ringschlüsse.

[2]) Berechnet aus der Formel $(CH_3O)_3Si—O—[Si(OCH_3)_2—O]_n\cdots\cdots Si(OCH_3)_3$.

[3]) Berechnet aus der Differenz der beiden C-Werte.

Digitized by Google

Eigenschaften und Molekulargewichte der Kieselsäureester.

Produkt	Eigenschaften			Molgewicht			
	Siedepunkt	$D_{20°}$	Absol. Viscosität	Subst. g	$\Delta t°$	M gef.	M ber.
Di-	195—205°; 760 mm	1,122	0,019	0,1360 0,1796 0,1386	0,161 0,205 0,155	240 253 259	258
Tri-	248—258°; 760 mm	1,163	0,038	0,1353 0,1368 0,1912	0,114 0,109 0,154	343 364 359	364
Tetra-	170—195°; 12 mm	1,197	0,074	0,1578 0,1820 0,1438	0,091 0,114 0,087	501 463 477	470
Penta-	207—215°; 12 mm	1,222	0,116	0,2397 0,2856 0,3140 0,3233 0,4509	0,124 0,138 0,160 0,164 0,223	559 598 567 570 583	577
Hexa-	230—250°; 12 mm	1,230	0,170	0,2062 0,2884 0,4070	0,085 0,122 0,170	702 684 692	683
Octo-	190—205°; 0,002 mm	1,256	0,318	0,3238 0,3080 0,3620	0,108 0,096 0,119	866 926 879	895
Nono-	205—220°; 0,002 mm	1,260	0,375	0,2960 0,3124 0,3706	0,082 0,087 0,101	1042 1035 1059	1001
Deka-	220—240°; 0,002 mm	1,270	0,508	0,2040 0,2980 0,3760	0,051 0,078 0,094	1155 1104 1155	1107
Hexatria-	Rückstand	—	—	0,4090	0,031	3820	3866

Wegen der großen Wasserempfindlichkeit der Ester mußte absolut trockenes Benzol zur Verwendung gelangen. Die geringen Wasserspuren an der Gefäßoberfläche, die durch gewöhnliches Trocknen nicht

Digitized by Google

zu entfernen sind, hatten aber doch noch kleine Abweichungen in den Molekulargewichten zur Folge, gewöhnlich wurde das Erste der drei, im gleichen Benzol (20 ccm = 17,58 g) bestimmten Molekulargewichte zu tief gefunden. Der erste Wert wird deshalb bei der Berechnung des Durchschnittswertes nicht berücksichtigt.

Die Viscosität. Viscositäten sowie Dichten wurden bei 20° bestimmt. Die Temperatur wurde auf $^1/_4{}^\circ$ konstant gehalten.

Die beiden Öffnungen eines kleinen Ostwaldschen Viscosimeters wurden durch ein T-Rohr mit Dreiweghahn verbunden; die dritte Öffnung des Rohres stand mit der Außenluft über eine P_2O_5- und $CaCl_2$-Röhre in Verbindung. Durch Blasen oder Saugen konnte so der Ester in einem Schenkel des Viscosimeters hochgedrückt werden, ohne daß er mit feuchter Luft in Berührung kam. Soweit es notwendig war, wurden die Ester durch eine Mikrofilterplatte in die Pipette eingesaugt, um Verunreinigungen der Capillare mit festen Partikelchen zu verhindern. Die absoluten Viscositäten wurde aus der Formel

$$\eta = \eta_w \cdot \frac{d \cdot t}{d_w \cdot t_w}$$ errechnet.

η_w: Absolute Viscosität von H_2O bei 20° = 0,01006,
d, t: Dichte bzw. Auslaufszeit der Substanz,
d_w, t_w: Dichte bzw Auslaufszeit von Wasser.
d_w (20°) = 0,99717; t_w = 61,0 Sekunden,

$$\frac{\eta_w}{d_w \cdot t_w} = 0{,}000165. \qquad \underline{\eta = 0{,}000165 \cdot d \cdot t}.$$

Anhang.

Die nicht destillierbaren Ester.

Der Destillierbarkeit des Estergemisches ist bei 320° 0,002 mm Hg eine Grenze gesetzt. Es hinterbleibt ein hochviscoser Kolbenrückstand, der Kieselsäureester mit 10 und mehr Si-Atomen im Molekül enthält. Beim Aufbewahren desselben findet unter dem Einfluß der Luftfeuchtigkeit weitere langsame Kondensation unter Gelatinierung statt.

Erhitzt man das nicht mehr im Hochvakuum destillierbare Gemisch auf 330° C, so greift in stark exothermer Reaktion plötzlich eine Selbstzersetzung der Ester Platz. Mäßigt man durch sofortige Kühlung den Vorgang, so erhält man als Reaktionsprodukte einerseits sehr hochmolekulare, feste, unlösliche, farblose Ester, andererseits neben Methylalkohol im wesentlichen Kieselsäure-o-methylester.

Die festen Ester spalten sich beim weiteren Erhitzen in:

$Si(OCH_3)_4$:	Geruch.
CH_2O:	Geruch, Reaktion mit Phloroglucin und KOH.
CH_3OH:	Nach Oxydation des CH_2O mit ammoniakal. $AgNO_3$: Oxydation des CH_3OH mit Sauerstoff und Pt-Schwarz in der Kälte zu CH_2O; Nachweis desselben wie oben.

Als Rückstand bleibt Siliciumcarbid und Siliciumdioxyd.

Es ist als sicher anzunehmen, daß auch Dimethyläther entsteht; jedoch ist der Nachweis noch nicht erbracht.

Digitized by Google

Zur Untersuchung von Form und Größe der Moleküle bei hochmolekularen Substanzen durch Ausbreiten zu monomolekular dicken Schichten auf einer Wasseroberfläche;

von *J. R. Katz* und *P. J. P. Samwel.*

Mit 1 Figur im Text.

II. Vergleich von Polysacchariden mit „abgebauten" Polysacchariden.

(Eingelaufen am 25. April 1929.)

Wir haben in der ersten dieser Abhandlungen[1]) gezeigt, daß, wenn man Polysaccharid-Derivate in möglichst dünner Schicht auf Wasser ausbreitet, diese Schicht eine bemerkenswert kleine Dicke besitzt: die Dicke von bloß 1 bis 2 Kohlenwasserstoffketten. Die Polymerisierung oder Assozierung verläuft daher anscheinend bloß in einer Dimension, unter der Bildung langer drahtförmiger Makromoleküle, eventuell in zwei Dimensionen, unter Bildung blattförmiger Makromoleküle, aber jedenfalls nicht in drei Dimensionen. Die langen kettenförmigen Moleküle sind daher wenigstens bei der Cellulose am wahrscheinlichsten.

Um näher zu untersuchen, ob die Hypothese, daß sich lange kettenförmige Moleküle gebildet haben, richtig ist, war es interessant, die sogenannten „abgebauten" Polysaccharide, wie sie Pictet, Pringsheim u. a. durch Erhitzen von Lösungen von Polysacchariden oder deren Acetaten erhalten haben, zu untersuchen und mit den nicht „abgebauten" Substanzen zu vergleichen. Wenn die nicht abgebauten Substanzen lange Ketten bilden, aus kurzen Scheibchen aufgebaut, so müssen — würde man denken — die abgebauten aus kurzen Ketten oder aus einzelnen Scheibchen bestehen, die unabhängig voneinander beweglich sind. Man würde daher erwarten, daß die Größe der eingenommenen Oberfläche oder die Kompressibilitätskurve in beiden Fällen recht ver-

[1]) A. 472, 241 (1929).

Digitized by Google

schieden ausfällt. Vielleicht wäre aus diesem Vergleich etwas über den Polymerisations- oder Assoziationsgrad zu erfahren.

M. Bergmann, R. O. Herzog und W. Jancke[1]) haben vor kurzem die auffällige Beobachtung publiziert, daß *Biosan* und alkalilösliche *Cellulose* anscheinend das gleiche Röntgenspektrum haben. Wir können diese Tatsache aus eigener Beobachtung bei Biosan, nach Hess und Friese bereitet, bestätigen. Es gelang uns nicht, irgendwelchen Unterschied in der Lage der einzelnen Interferenzen nachzuweisen; nur sind dieselben bei Cellulose breiter, unschärfer.

Bekanntlich haben Hess und Friese[2]) das Biosan hauptsächlich deswegen als Anhydrid des Disaccharids Cellobiose aufgefaßt, weil Hexaacetylbiosan in Eisessig und in Phenol, Hexamethylbiosan in Wasser und in Eisessig das Molekulargewicht eines Cellobioseanhydrid-Derivates aufwiesen. Diese Übereinstimmung ist außerordentlich auffällig und bildet eine sehr gute Stütze der Ansicht von Hess und Friese. Dennoch muß vom physikochemischen Standpunkt eingewendet werden, daß Gefrierpunktsbestimmungen niemals ganz beweisend sein können für die Größe des Molekulargewichts eines Polysaccharids. Es wäre auch möglich, daß ein Gemisch von Substanzen mit verschieden großem Molekulargewicht vorliegt, dessen mittlere Molekulargröße sich bei Acetylierung und Methylierung erhält; dagegen spricht freilich stark das Ergebnis der beiden Autoren, daß bei systematischen Fraktionierungen aus heißgesättigten Benzol-Alkohol-Lösungen, aus kalten Eisessig-Äther-Mischungen, sowie aus heißen Lösungen in Amylacetat immer Fraktionen desselben Drehwertes erhalten wurden. Überdies ist nach ihnen der Schmelzpunkt sehr scharf (258—259°). Das alles würde stark dafür sprechen, daß tatsächlich im Anhydrid ein Disaccharid vorliegt.[3])

Wenn Biosan das Anhydrid eines Disaccharids und überhaupt kein Polysaccharid ist, inwieweit stimmen dann bei den Derivaten dieser Substanz die Werte für Oberfläche und Dicke der monomolekularen Schicht überein mit denen

[1]) Naturw. **16**, 464 (1928). [2]) A. **450**, 40 (1926).
[3]) Vgl. aber Freudenberg, Ber. **62**, 383 (1929).

Digitized by Google

der Cellulose? Zu unserer Überraschung *bestand eine komplette Übereinstimmung in den Zahlen für Oberfläche und Dicke der monomolekularen Schicht.*

Tabelle 1.

Nr.	Substanz	Anzahl subst. OH-Gruppen pro $C_6H_{10}O_5$	Angenommenes spez. Gewicht	Lösungsmittel	Oberfläche in Å.-E.² pro verestertes $C_6H_{10}O_5$	Dicke in Å.-E.	Kompressibilität	Kraft bei Bruch
1.	Hexaacetylbiosan[1])	3,0	1,42	Chloroform	40	8,35	0,8	18
2.	do.[2])	3,0	1,42	„	40	8,35	$0,8_5$	18
	Triacetylcellulose[3])	2,9	1,42	„	± 40	± 0,5	—	—
5.	Tetramethylbiosan[1])	2,0	1,34	„	57	4,1	2,4	14

Diese Zahlen stimmen genau überein mit den vorher erwähnten Zahlen der Cellulosederivate. Höchstens ist die Kraft, bei der der Film bricht, bei Biosanacetat etwas kleiner als bei einigen — freilich nicht allen — technischen Celluloseacetaten; aber die Unterschiede zwischen den einzelnen Celluloseacetaten sind zu groß als daß man vorläufig darauf Gewicht legen könnte.

Anschließend war es wichtig, auch Acetate zu untersuchen, welche H. Pringsheim durch Erhitzen abgebaut und uns freundlich abgetreten hatte. Durch Erhitzen in Tetralin abgebautes Inulinacetat gab ganz ähnliche Werte wie nicht abgebautes Inulinacetat. Ein Triacetylderivat des neuesten Abbauproduktes von Cellulose dieses Forschers (gewonnen durch Erhitzen von Acetylcellulose in Chloroform mit trockener Benzolsulfonsäure und Reacetylieren), welches kryoskopisch bloß *einem* $C_6H_{10}O_5$ entspricht[4]), gab ähnliche Werte wie Triacetylcellulose.

Es scheint daher keinen oder nur wenig Einfluß zu haben auf den Raum, den eine $C_6H_{10}O_5$-Gruppe nebst Seitenketten in der monomolekularen Schicht einnimmt, ob die einzelnen

[1]) Eigenes Präparat. [2]) Präparat von Hess und Friese.
[3]) Vgl. A. **472**, 254 Anm. 1 (1929).
[4]) H. Pringsheim, Ber. **61**, 2019 (1928).

Digitized by Google

Tabelle 2.

Nr.	Substanz	Anzahl verest. OH-Gruppen pro $C_6H_{10}O_5$	Lösungsmittel	Oberfläche in Å.-E.²	Dicke in Å.-E.	Kompressibilität	Kraft beim Bruche
3.	Inulinacetat abgebaut	3,0	Chloroform	37,5	8,9	1,5	22
	Inulinacetat nicht abgebaut	3,0	„	38,5	8,7	1,5	22
4.	Acetat von Cellulose-abbauprodukt . .	3,0	„	39	8,6	1,3	22

Für das spez. Gewicht wurde in allen diesen Fällen wiederum 1,42 angenommen.

$C_6H_{10}O_5$-Gruppen durch Polymerisation bzw. Assoziation zu größeren Molekülen verbunden sind, oder ob sie — in der monomolekularen Schicht — als freibewegliche einzelne Moleküle vorliegen.

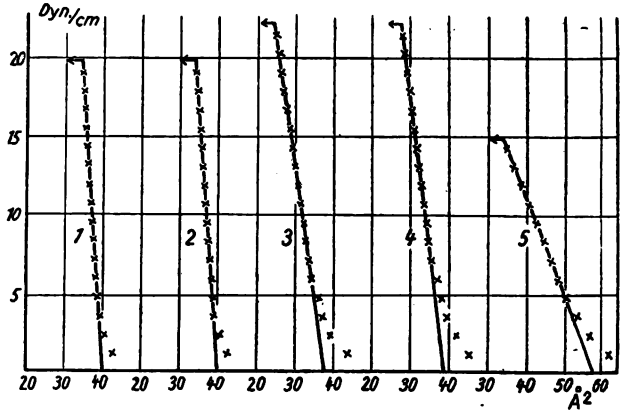
Besonders auffällig ist auch, daß Kompressibilität und Kraft beim Bruch nicht deutlich verschieden sind von den Werten der hochpolymeren Substanzen.

Das Ergebnis, daß Biosan und maximal abgebaute Polysaccharide sich nicht wesentlich anders ausbreiten als die nicht abgebauten Präparate, erscheint uns recht überraschend. Dürfen wir den Ergebnissen der kryoskopischen Bestimmungen, wonach in einem Falle ein hochmolekularer, im anderen Fall ein niedrigmolekularer Körper vorliegt, glauben, so ist dieses Ergebnis schwer verständlich. Schon die Übereinstimmung von Dicke und Oberfläche der Schicht ist überraschend; denn es kann doch für das Zustandekommen einer dichten Packung der $C_6H_{10}O_5$-Gruppe nicht gleichgültig sein, ob dieselben einzelbeweglich oder zu langen Ketten vereinigt sind. Noch überraschender ist, daß die Kompressibilitätskurven so wenig verschieden sind; denn nach der gewöhnlichen Auffassung kommt die Verkleinerung der Oberfläche beim Zusammendrücken dadurch zustande, daß einzelne Moleküle aus der monomolekularen Schicht herausgedrängt werden. Dann würde man doch erwarten, daß wenigstens die Kompressibilitätskurven verschieden sind, — das ist aber bei Inulin-acetat überhaupt nicht der Fall, während Cellulose-acetat in den hochpoly-

Digitized by Google

meren Produkten (technische Produkte) ziemlich große Verschiedenheiten zeigt in der Kraft, bei der die Substanz bricht; diese Unterschiede muß man in erster Linie aufzuklären versuchen.

Wie aus den Tabellen und Figuren zu ersehen ist, gibt es aber technische Produkte, die durchaus übereinstimmen mit den von Hess und von Pringsheim erhaltenen Abbauprodukten, welche kryoskopisch aus bloß zwei bzw. einem $C_6H_{10}O_5$ bestehen.



Die Deutung dieser Ergebnisse wird verschieden ausfallen, je nachdem man die Kräfte, durch welche die $C_6H_{10}O_5$-Einheiten in der Cellulose zusammenhängen, als Haupt- oder als Nebenvalenzen betrachtet. Wer glaubt, daß es Hauptvalenzen sind, wird — ebenso wie Freudenberg beim Biosan-acetat — annehmen, daß die „abgebauten" Präparate doch nicht so weit abgebaut sind wie die Forscher auf Grund der kryoskopischen Versuche annehmen. Wer glaubt, daß es Nebenvalenzen sind, wird vielleicht in diesen Versuchen eine Bestätigung seiner Ansichten erblicken.

Wir unserseits möchten zuerst mehr Versuchsmaterial über diese interessante Frage sammeln. Jedenfalls ist hervorzuheben, wie genau die Werte für Oberfläche und Dicke bei den abgebauten und den nicht abgebauten Präparaten übereinstimmen, welche uns zur Untersuchung zur Verfügung standen. Diese Übereinstimmung kann sicher nicht zufälliger Natur sein.

(Abgeschlossen am 17. September 1929.)

Digitized by Google